

- I) Über Hg(II)-halogenid-methylate
und Hg(II)-methylat
- II) Über Hydrolyse von $(\text{SN})_4$, 2.5 NH_3
u. $(\text{NSCl})_3$ sowie dessen Reaktionen

Dissertation

von

Fritz Böhmländer aus Nürnberg

1956



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548205_0029

- I) Über Hg(II)-halogenid-methylate
und Hg(II)-methylat
- II) Über Hydrolyse von $(\text{SN})_{4,2.5} \text{NH}_3$ und $(\text{NSCl})_3$
sowie dessen Reaktionen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander Universität Erlangen

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Fritz B ö h m l ä n d e r

aus

Nürnberg

1956

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen



Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1956

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Meuwsen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Meinen lieben Eltern
gewidmet!

Vorliegende Arbeit wurde von November 1953 bis
Januar 1956 im Institut für Anorganische Chemie der
Universität Erlangen ausgeführt

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Univ.-Prof. Dr. Alwin M e u w s e n

unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, danke ich
herzlich für viele Ratschläge und Belehrungen und für
das Wohlwollen, das er mir stets entgegenbrachte.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Zusammenfassung</u>	1
<u>Über Hg(II)-halogenid-methylate und Hg(II)-methylat</u>	
Theoretischer Teil	2 - 6
Einleitung	2
Reaktion von HgCl_2 mit NaOCH_3 in abs. CH_3OH	3
Hg(II)-methylat	4
Hg(II)-halogenid-methylate	5
Versuchsteil	7 - 19
Ausgangsstoffe	7
Apparatur und ihre Handhabung	8
Abfüllapparatur	11
Analysenmethoden	12
Methanolbestimmung mit Beleganalysen	13
Darstellung von $\text{HgCl}_2, \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$	15
" " $\text{HgCl}_2, 2 \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$	16
" " $\text{HgBr}_2, \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$	17
" " $2 \text{HgJ}_2, \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$	18
" " $\text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$	19
<u>Über Hydrolyse von $(\text{SN})_4, 2.5 \text{NH}_3$ und $(\text{NSCl})_3$ und dessen Reaktionen</u>	
Allgemeiner Teil	20 - 36
I) Ammoniakat des $(\text{SN})_4$	20 - 22
Untersuchungen von O. Ruff	20
" " " M. Goehring	21
Eigene Untersuchungen	22
II) Reaktionen des $(\text{NSCl})_3$	23 - 30
Allgemeines	23
Reaktion mit NH_3	25
Umsetzung mit Pyridin	28

Reaktionen mit Ameisensäure, -ester	Seite
und Formamid	29
Hydrolyse im schwach sauren Medium	30
III) Hydrolyse von $(\text{SN})_4, 2.5 \text{ NH}_3$ im schwach sauren Medium	31 - 36
Beschreibung der Versuche	37 - 59
I) Analysenmethoden	37
II) Ausgangsstoffe	38
III) Ammoniakat des $(\text{SN})_4$	40 - 43
Darstellung, Zusammensetzung	40
Abbau in strömendem N_2	41
Abbau im Vakuum	42
Löslichkeit in Alkoholen	43
IV) Reaktionen des $(\text{NSCl})_3$	44 - 49
Mit Ammoniak in CCl_4	44
Analyse der Reaktionsprodukte	45
Reaktion zwischen NCl_3 und NH_3 in CCl_4 . . .	46
Umsetzung mit Pyridin	47
" " Ameisensäure	47
" " $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	48
" " Formamid	48
Hydrolyse im schwach sauren Medium	49
V) Hydrolyse von $(\text{SN})_4, 2.5 \text{ NH}_3$ im schwach sauren Medium	50 - 56
Darstellung des schwarzen Hydrolysenkörpers	50
Deutung der Reaktion als Hydrolysenvorgang	51
Zusammensetzung des Hydrolysenkörpers in Abhängigkeit von angewandter Säure und	
Extraktion	53
Verseifung mit starker Lauge	56

	Seite
Anhang	57 - 59
Oxydation von Thiosulfat mit alkalischer	
Jodlösung	57
Darstellung von $(N_3S_4OH)_x$	58
Darstellung von $(N_2S_3OH)_x$	59
<u>Literaturverzeichnis</u>	60
<u>Lebenslauf</u>	IV

Z u s a m m e n f a s s u n g

Über Hg(II)-halogenid-methylate und Hg(II)-methylat

Durch Umsatz von Hg(II)-halogeniden mit NaOCH_3 in absolutem Methanol wurden folgende Hg(II)-halogenid-methylate in reiner Form gewonnen: $\text{HgCl}_2, \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$; $\text{HgCl}_2, 2 \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$; $\text{HgBr}_2, \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ und $2 \text{HgJ}_2, \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$.

Das einfache Hg(II)-methylat kann nicht, wie in der Literatur angegeben, aus Hg(II)-halogeniden und NaOCH_3 gewonnen werden, weil hiebei die oben angeführten Doppelverbindungen entstehen. Dagegen kann man aus Hg(II)-acetat in absolutem Methanol mit NaOCH_3 weißes $\text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ ausfällen.

Zur Bestimmung von Methoxyl in den dargestellten Verbindungen und zur Ermittlung des Methanolgehaltes verdünnter wässriger CH_3OH -Lösungen wurde eine einfache Arbeitsvorschrift ausgearbeitet.

Über Hydrolyse von $(\text{SN})_{4,2.5} \text{NH}_3$ und $(\text{NSCl})_3$ und dessen Reaktionen

Die Zusammensetzung des festen Schwefelstickstoff-Ammoniakats entspricht der Formel $(\text{SN})_{4,2.5} \text{NH}_3$; sein Abbau wurde sowohl in strömendem Stickstoff als im Vakuum untersucht und seine Löslichkeit in Alkoholen bestimmt.

$(\text{NSCl})_3$ reagiert mit Ammoniak in CCl_4 unter Bildung von $(\text{SN})_{4,2.5} \text{NH}_3$ und NH_4Cl , während die Hälfte des eingesetzten Chlors in Form einer Cl-N-Verbindung in der CCl_4 -Lösung bleibt.

Durch Hydrolyse im schwach sauren Medium entstehen sowohl aus $(\text{NSCl})_3$ wie auch $(\text{SN})_{4,2.5} \text{NH}_3$ schwarze, einheitlich aussehende Körper, die nach ihren Eigenschaften und Analysenwerten identisch sind. Es handelt sich wahrscheinlich um polymeres $(-\text{HN}-\text{S}-\text{N}=\text{SOH}-)_x$, das mit CS_2 -unlöslichem Schwefel verunreinigt ist.

I) Über Hg(II)-halogenid-methylate
und Hg(II)-methylat

Allgemeiner Teil

Einleitung

1930 ließen HOCK und STUHLMAHN (1) auf Natriummethylat in absolutem Methylalkohol eine äquivalente Menge Quecksilber(II)-chlorid einwirken. Den erhaltenen orangeroten Niederschlag bezeichneten sie ohne Angabe von Analysenergebnissen als Quecksilber(II)-methylat, $\text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$, weil sie daraus durch Umsatz mit Eisenpentacarbonyl die definierte Verbindung $\text{Hg}(\text{OCH}_3)_2, 2 \text{Fe}(\text{CO})_5$ in Form goldgelber Kristalle darstellen konnten.

Ein analoges Quecksilber(II)-äthylat, $\text{Hg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, isolierten sie, teilweise durch Hydrolyse zersetzt, 73 % Hg statt wie berechnet 68.8 % Hg enthaltend.

1942 untersuchten GERMAN und BRANDON (2) im Rahmen ihrer umfassenden Arbeit über Ionisation in nichtwässrigen Lösungsmitteln ebenfalls die Reaktion von HgCl_2 mit Natriummethylat in Methanol bzw. mit Natriumäthylat in Äthanol, und zwar mit Hilfe von Leitfähigkeitstitrationen. Sie beobachteten, daß in HgCl_2 -Lösungen in Methanol ein intensiv orangefarbener Niederschlag auftrat, sobald Natriummethylat zugefügt wurde. Nach Zugabe von etwas weniger als 1 Mol Methylat zu 1 Mol HgCl_2 änderte die Leitfähigkeitskurve ihre Richtung und der entstandene Niederschlag enthielt Chlorid. Nach Zusatz eines großen Methylatüberschusses wurde ein Körper isoliert, der in verd. Säure unlöslich war und 85.4 % Hg statt des für $\text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ berechneten Gehaltes von 76.4 % Hg enthielt.

Auch in Äthylalkohol erhielten die Autoren aus Sublimat und Natriummethylat einen orangefarbenen Niederschlag. Die Leitfähigkeitskurve zeigte hier aber erst nach 2 Mol Äthylatzugabe ein Minimum und der entstandene Niederschlag enthielt 68.7 % Hg statt des für $\text{Hg}(\text{II})$ -äthylat berechneten Gehaltes von 68.8 % Hg.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Darstellung von reinem Quecksilber(II)-methylat versucht und außerdem die nach GERMAN und BRANDON wahrscheinliche Existenz von Zwischenverbindungen Hg(II)-halogenid - Hg(II)-methylat nachgeprüft werden.

Reaktion von HgCl_2 mit NaOCH_3 in absol. CH_3OH

Wird zu einer HgCl_2 -Lösung in absolutem Methanol eine ebensolche Lösung von Natriummethylat im Molverhältnis 1:1 gegeben, so erhält man eine rein weiße Fällung, die sich ohne Zersetzung nicht mit einfachen Mitteln isolieren läßt.

Sobald das Lösungsmittel abgesaugt ist, färbt sich bereits die Oberfläche des Niederschlages braun. Es mußte daher unter völligem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gearbeitet werden. Dies geschah unter Verwendung der sog. "Carbonylbirne" nach SEEL (3) mit trockenem Stickstoff als Schutzgas.

Eine weitere Schwierigkeit schien in der Abtrennung des gleichzeitig entstehenden Kochsalzes zu liegen. Glücklicherweise ist aber seine Löslichkeit in abs. Methanol erheblich. Nach Literaturangaben von DE BRUYN (4) sowie von TURNER und BISSETT (5) lösen sich etwa 1.3 - 1.4 g NaCl in 100 g wasserfreiem Methylalkohol bei 20° - 25°. Bei Verwendung von 10 mmol NaOCH_3 entsteht aber nur 0.6 g NaCl, das bei langsamer Durchführung der Reaktion und energischem Rühren in 100 ml Fällungsvolumen gelöst bleibt. Kontrollanalysen zeigten, daß der Na-Gehalt des Niederschlages maximal 0.4 %, meistens aber nur 0.2 % betrug. Die Löslichkeit von Kochsalz in abs. Äthanol ist dagegen geringer. Nach denselben Autoren wird nur etwa 0.1 g NaCl bei 20° - 25° von 100 g absolutem Äthanol gelöst. Daher wurde die Gewinnung von Äthoxylverbindungen noch zurückgestellt.

Die größte Schwierigkeit bei der Darstellung der reinen Verbindung lag in der Trocknung des in der Carbonylbirne

abfiltrierten Niederschlages. Auswaschen auch mit absolutem, 2 mal über Na destilliertem Äther erzeugte immer noch eine oberflächliche Braunfärbung. Auch beim vorsichtigen Anheizen des den Niederschlag enthaltenden Gefäßes mit warmer Luft trat Braunfärbung ein. Endlich brachte die Destillation der anhaftenden Waschflüssigkeit (Methanol) unter mildesten Bedingungen (Raumtemperatur, Vakuum der Ölpumpe) in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle den gewünschten Erfolg. Das feste Reaktionsgut wurde so über Nacht trocken und bequem in der Apparatur unter N_2 pulverisierbar, ohne daß Veränderung eintrat. Es erwies sich als analysenreines $HgCl_2, Hg(OCH_3)_2$.

Beim Versuch, $Hg(II)$ -methylat durch Eintragen einer methanolischen Lösung von $HgCl_2$ in eine ebensolche Lösung von überschüssigem Natriummethylat (Molverhältnis 1 : 4) zu gewinnen, erhält man weißes $HgCl_2, 2 Hg(OCH_3)_2$. Damit scheint fraglich, ob man Quecksilber(II)-methylat überhaupt aus $HgCl_2$ darstellen kann, denn auch bei Verwendung eines noch größeren Methylatüberschusses fällt alsbald das sehr schwerlösliche $HgCl_2, 2 Hg(OCH_3)_2$ aus.

Quecksilber(II)-methylat

Eine rein weiße Fällung von $Hg(OCH_3)_2$ erhält man, wenn man die methanolische Lösung von sorgfältig getrocknetem, überschüssigem $Hg(II)$ -acetat mit Natriummethylatlösung versetzt. Es gelang allerdings nicht, reines $Hg(OCH_3)_2$ auch zu isolieren, da es sich noch feuchtigkeitsempfindlicher erwies, als seine Additionsverbindungen. Immerhin wurde ein nur oberflächlich schwach gelb gefärbter Körper mit 77.6 % Hg und 20.7 % OCH_3 (Mittelwerte aus 3 Darstellungen) statt 76.4 % Hg und 23.6 % OCH_3 mit etwa 49 % Ausbeute gewonnen.

Quecksilber(II)-methylat ist ein außerordentlich feuchtigkeitsempfindliches, weißes Pulver, das auch unter N_2

eingeschmolzen und im Dunkeln aufbewahrt nicht lange haltbar ist, sondern sich grünlich färbt. Es ist wenig löslich in Methanol, kaum in Äther, CCl_4 und Benzol.

Als thermisch wenig beständige Verbindung verpufft sie schon weit unter 100° , um sich bei weiterem Erhitzen vollständig zu verflüchtigen.

Wasser liefert die stöchiometrisch zu erwartende Menge gelbes HgO .

Quecksilber(II)-halogenid-methylate

NaOCH_3 auf HgCl_2 im Molverhältnis 1:1 zur Einwirkung gebracht, liefert farbloses $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ mit 82 % Ausbeute. Reaktion von HgCl_2 mit überschüssigem, vorgelegtem NaOCH_3 führt zum ebenfalls farblosen $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$; Ausbeute ist 83 %. Eine HgCl_2 -reichere Verbindung durch Umsatz von NaOCH_3 mit viel überschüssigem HgCl_2 zu gewinnen, mißlang.

Zwischen HgBr_2 und $\text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ scheint nur die Verbindung $\text{HgBr}_2 \cdot \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ zu existieren, die man als ganz schwach gelbliches Pulver aus NaOCH_3 und HgBr_2 im Molverhältnis 1:1 mit 41 %iger Ausbeute erhält. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von HgBr_2 auf viel überschüssiges NaOCH_3 , wobei auch noch beim Molverhältnis 1:5 verhältnismäßig reines $\text{HgBr}_2 \cdot \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ ausfällt.

Bei der Reaktion von NaOCH_3 mit HgJ_2 (Molverhältnis 1:1) entsteht mit 30 %iger Ausbeute gelbes $2 \text{HgJ}_2 \cdot \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$. Ließ man zu konz. NaOCH_3 -Lösung HgJ_2 -Lösung im Unterschuß tropfen und hielt gleichzeitig das Fällungsvolumen durch erhöhte Verdampfung unter vermindertem Druck etwa konstant, so gewann man aus der tief orangegelben Lösung bestenfalls einige Milligramm eines luftbeständigen, gelben Niederschlages, der nicht zu identifizieren war. Trug man in überschüssige, konz. NaOCH_3 -Lösung hingegen festes HgJ_2 in kleinen Portionen ein, so erhielt man wieder das schon erwähnte $2 \text{HgJ}_2 \cdot \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$.

Alle dargestellten Verbindungen erwiesen sich als sehr feuchtigkeitsempfindlich, und zwar von der Jod- zu den Chlorverbindungen in zunehmendem Maße. Nicht getrocknete Luft verursacht bei den Präparaten sofort Gelb- bis Braunfärbung.

Sie sind wenig löslich in Alkohol; immerhin steigt die Löslichkeit von der Chlorverbindung $\text{HgCl}_2, 2 \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ zur Jodverbindung $2 \text{HgJ}_2, \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ auf etwa das 5-fache an. CS_2 nimmt nur wenig von den Verbindungen auf, ganz unlöslich sind sie in Äther, CCl_4 und Benzol.

Die thermische Beständigkeit ist, wie zu erwarten war, nicht erheblich: schon bei 100° tritt Dufelfärbung und Zersetzung und Verpuffung ein. Dabei können je nach Halogenid verschieden gefärbte Sublimate beobachtet werden. $2 \text{HgJ}_2, \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ liefert rote HgJ_2 -Kriställchen.

Wasser erzeugt mit der Suspension der Verbindungen in CH_3OH sehr feinteilige, braun bis rotbraune Niederschläge von basischen Quecksilberhalogeniden.

Die Jodverbindung gibt mit NH_3 in Methanol ein schön orangefarbenes Präparat, dessen Jodgehalt der Zusammensetzung $2 \text{HgJ}_2, \text{HgNH}$ entspricht. Ob immer nur die OCH_3 -Gruppen ausgetauscht werden, oder ob auch das Hg -Halogenid mit NH_3 reagiert, bleibt noch festzustellen.

HCl in Äther löst die Chlor- oder Bromverbindungen sofort auf. Zur glatten Lösung in wässriger Salzsäure bedarf es eines Zusatzes an Alkalihalogenid.

V e r s u c h s t e i l

Ausgangsstoffe

Quecksilber(II)-chlorid, -bromid und -jodid

p.A.-Merck-Präparate wurden zur völligen Trocknung mehrere Wochen im Exsikkator über H_2SO_4 aufbewahrt.

Quecksilber(II)-acetat

Aus HgCl_2 -Lösung frischgefälltes und alkalifrei gewaschenes HgO wurde in überschüssiger p.A. Essigsäure gelöst und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge scharf abgesaugt und zur völligen Trocknung mehrere Wochen im Exsikkator über H_2SO_4 aufbewahrt. Gelbliche Präparate wurden verworfen.

Natrium wurde unter Xylol von Krusten befreit, unter reinem Xylol gewogen und sofort zur Bereitung von NaOCH_3 in

Absol. Methylalkohol gelöst.

Zu seiner Bereitung wurden 250 ml käuflicher Alkohol (mit ca. 2 % Wassergehalt) mit 2 g Na und etwas Mg-Spänen versetzt, auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und abdestilliert.

Nach Abtrennung eines Vorlaufes wurde das Destillat zusammen mit 2 g Mg-Spänen ein zweites Mal destilliert und, abermals nach Verwerfen des Vorlaufes, in trockenen Schliffkolben aufgefangen. Der so gewonnene absolute Methylalkohol wurde in den gut schließenden Schliffkolben nie länger als 4 Stunden aufbewahrt.

Um vollkommen trockenen Stickstoff

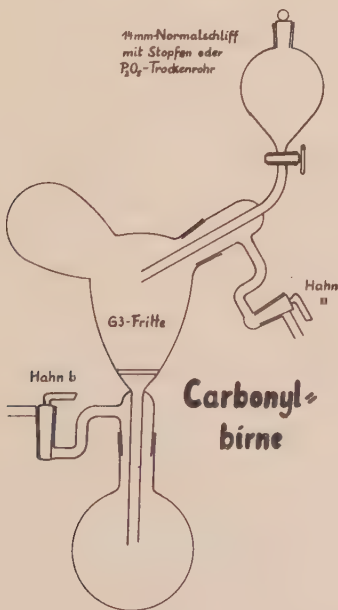
zu erhalten, ließ man das der Stahlflasche entnommene Gas eine mit konz. H_2SO_4 gefüllte Waschflasche passieren, die als Blasenähler diente. Danach gelangte es in 4 hintereinandergeschaltete Trockentürme nach RICHARDS, in welchen konz. H_2SO_4 , auf Glasperlen verteilt, eine besonders intensive Trocknung gewährleistete. Endlich wurde das Gas noch

in einem 20 cm langen U-Rohr und anschließend in einem 50 cm langen, geraden Rohr, die beide mit P_2O_5 beschickt waren, von den letzten Wasserspuren befreit.

Apparatur und ihre Handhabung

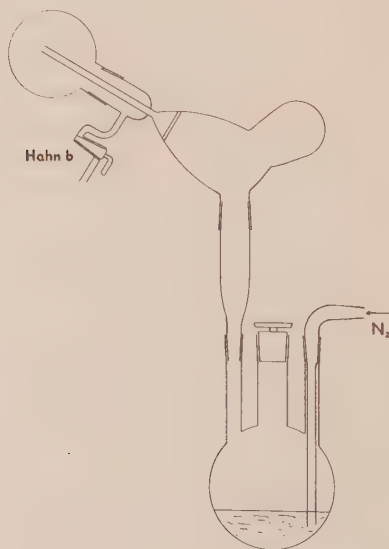
Zur Darstellung der feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen diente ein 500 ml - Kolben mit 3 Schliffhälsen. Der mittlere (29 mm NS) trug einen KPG-Rührer, die beiden Seitenschliffe (14.5 mm NS) Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr.

Zur Isolierung der dargestellten Verbindungen unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit wurde die sog. "Carbonyl-birne" nach SEEL (3) verwendet. Ihre Schliffteile müssen ein Vakuum von 0.5 Torr wenigstens über Nacht halten. Alle Hähne und Schliffe müssen deshalb vor jeder neuen Verwendung gereinigt und mit frischem Ramsay-Fett bestrichen werden.



Dreihalskolben und dreiteilige Carbonylbirne werden zunächst 1 - 2 Stunden bei 140° im Trockenschrank von der anhaftenden Wasserhaut befreit und dann in einem Strome von trockenem N_2 erkalten lassen.

Nun werden rasch in den montierten, bereits mit Rührwerk versehenen, trockenen Dreihalskolben $Hg(II)$ -Salz und absoluter Methylalkohol gegeben und bis zur klaren Lösung im N_2 -Strom kräftig durchgerührt. Die N_2 -Zufuhr wird dann unterbrochen, das Gaseinleitungsrohr rasch durch ein P_2O_5 -Trockenrohr ersetzt und im Tropftrichter Natrium in absol. Methanol gelöst. Es entsteht eine farblose und klare Lösung von $NaOCH_3$, die man unter weiterem kräftigen Rühren langsam zur $Hg(II)$ -Salzlösung tropfen läßt. Unter erneutem Einleiten von N_2 wird nun das KPG-Rührwerk durch einen Schliffstopfen ersetzt, an Stelle des Tropftrichters auf den Seitenschliff ein Übergangsstück mit 29 mm und 14.5 mm NS-Kernen und auf dieses die Carbonylbirne aufgesetzt. Siehe nachfolgende Abbildung!



Nach Durchspülen der ganzen Anordnung mit trockenem N_2 wird der Niederschlag durch Umschwenken aufgewirbelt und die Suspension unter Drehen der Apparatur in die Carbonylbirne gebracht. Ist alles überführt, wird der Dreihalskolben und das Übergangsstück abgenommen und rasch der Tropftrichterschliß der Carbonylbirne aufgesetzt. Nun wird über Hahn a weiter Stickstoff zugeführt, sodaß die Flüssigkeit durch die Fritte in den Kolben gedrückt wird. Die Filtration unter Druck allein verläuft so glatt, daß Absaugen über b entbehrlich ist. Nach Beendigung der nur etwa 10 Minuten dauernden Filtration wird zum Auswaschen des Niederschlages noch 3 mal je 10 ml Waschflüssigkeit aus dem Tropftrichter in die Birne gegeben und genau so wie die Mutterlauge mit Stickstoff von a her in den Kolben gedrückt.

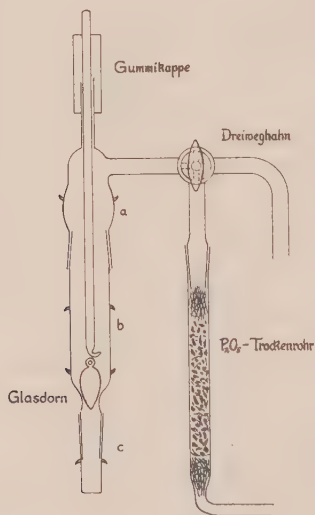
Zur Trocknung des pastösen, hartnäckig Methanol zurückhaltenden Niederschlages wird nun der Kolben der Carbonylbirne durch einen Kühlapfen ersetzt. Nach Vorevakuierung an der Wasserstrahlpumpe kühlt man diesen mit flüssiger Luft und bringt dann die ganze Anordnung mit der Ölpumpe auf ein Vakuum von etwa 0.5 Torr. So wird die Fällung über Nacht vollständig von anhaftendem Methanol befreit, der sich im Kühlapfen kondensiert. Das Präparat ist bei vakuumdichter Apparatur unverändert geblieben oder hat höchstens einen ganz schwachen, dunkleren Anflug an der Oberfläche bekommen.

Unter Beibehaltung der Kühlung mit flüssiger Luft wird nun das Vakuum durch Zufuhr von trockenem N_2 über Hahn b aufgehoben, dann Hahn a geöffnet und die Apparatur mit trockenem Stickstoff durchspült. Der Tropftrichter-Aufsatz wird entfernt, rasch ein im Exsikkator aufbewahrter, passend durchlochter Gummiballon aufgesetzt und mit einem gebogenen Glasstab oder sauberen Draht der Niederschlag unter kräftig strömendem Stickstoff schnell zu Pulver zerdrückt. Zur bequemen Entnahme für Analysenproben wird dieses dann in das Aufbewahrungsgefäß überführt.

Abfüllapparat

Die sehr feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen mußten aus dem Darstellungsgefäß, worin sie als trockene Pulver auf der Fritte lagen, unter völligem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zur Einwaage gebracht werden.

Dazu diente die bei uns benützte, dreiteilige Abfüllapparat nach MEUWSEN (6) , bestehend aus Helm a samt darin verschiebbaren Glasstab und Dreioeghahn, Mittelteil b mit Glasdorn und Schliffkappe c. An das Rohr beim Dreioeghahn ist mittels NS 14.5 ein 20 cm langes, mit P_2O_5 beschicktes Rohr angesetzt.



Der mittlere Teil b sowie die Schliffkappe c wurden getrocknet und nach Aufsetzen des Helmes a bis zum Erkalten mit trockenem Stickstoff durchspült.

Nun wurde Teil b samt Glasdorn allein schräg eingepaßt und von unten her durch einen eingeführten Gummischlauch

trockener Stickstoff eingeleitet.

Von der mit Substanz gefüllten Carbonylbirne nahm man dann unter N_2 -Zufuhr über b den Tropftrichteraufsatz ab und neigte die Birne soweit, daß sie auf den Schliff des Abfüllapparat-Mittelteils gesteckt werden konnte. Durch leichtes Klopfen und stärkeres Neigen der Birne wurde die hergestellte Substanz auf den Glasdorn gebracht. War alles überführt, so entfernte man die Birne, setzte Helm a auf den Mittelteil b auf und führte vom Dreiweghahn her dem Gefäß trockenen Stickstoff zu. Endlich wurde mit Schliffkappe c verschlossen und damit die Substanz in trockenem Stickstoff luftdicht verwahrt.

Zur Abfüllung der Einwaage wurde Hahn mit der N_2 -Leitung verbunden, c abgenommen, und entweder ein mit Schliffstopfen gewogenes Wägegläschen oder ein Schliffgrundkölbchen zur CH_3O - Bestimmung an Stelle von c gebracht. Durch leichtes Anheben des Glasdorns mit Hilfe des beweglichen Glasstabes konnte man mehr oder weniger Substanz im Stickstoffstrom entnehmen. Das Wägegefäß mit Substanz verschloß man dann sofort dicht und wog es erneut.

Analysenmethoden

Zur Quecksilberbestimmung wurden nicht jodhaltige Verbindungen immer mit 2 g KCl versetzt und mit ca. 10 ml konz. HCl bis zur Lösung erhitzt, danach ammoniakalisch gemacht und in die siedend heiße Lösung, deren Volumen höchstens 200 ml betragen soll, H_2S eingeleitet. Das gefällte HgS wurde nach Auswaschen und Trocknen gewogen (7).

Jodhaltige Verbindungen wurden mit 20 ml konz. HNO_3 unter Zusatz von $NaNO_2$ zweimal bis zum Verschwinden der Stickoxyd- und Joddämpfe abgeraucht, dann erst ammoniakalisch gemacht und weiter wie oben verfahren.

Für die Ermittlung des Halogen-Gehaltes wurde die Einwaage mit ca. 2 g Zinkstaub und verd. Natronlauge über

Nacht stehen lassen. Quecksilber wird dabei zu Metall reduziert, das mit Zinkstaub Zink-Amalgam bildet. Durch ein doppeltes Schwarzbandfilter ließ sich schnell davon abfiltrieren. Dann wurde das Filtrat mit HNO_3 ganz schwach angesäuert, wobei zwischendurch ausfallendes $\text{Zn}(\text{OH})_2$ als Indikator diente, und nun nach VOLMARD das Halogen titriert.

Der Methoxyl-Gehalt wurde nach einer eigens entwickelten Methode bestimmt. In ein trockenes, mit Stopfen gewogenes 50 ml - Schliffkölbchen wurde Substanz aus der Abfüll-Apparatur gebracht und zurückgewogen. Dann wurde mit etwa 30 ml Wasser, 1 g KCl und 10 ml 2n HCl versetzt und bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nun wurde in einer Destillationsapparatur mit besonders kurzem Destillationsweg unter Durchleiten eines ganz schwachen Luftstromes - im Destillationskölbchen soll immer nur eine Luftblase sichtbar sein - im Glycerinbad die Hälfte der Lösung, das sind etwa 20 ml, in ein eiswassergekühltes Schliffkolbchen destilliert. Im Destillat befindet sich der gesamte Methylalkohol, welcher, wie nachfolgend beschrieben, durch Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bestimmt wird.

Arbeitsvorschrift für die Methanolbestimmung

In einen 250 - 300 ml fassenden Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen gibt man die wässrige Methanollösung, die in höchstens 30 ml Flüssigkeit 5 bis 70 mg Methanol enthalten darf. Dann fügt man einen Überschuß genau abgemessene 0.1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung zu, und zwar etwa 5/4 des zu erwartenden Verbrauches. Überschreitet die benötigte Menge Dichromatlösung 100 ml, so werden an Stelle von 100 ml n/10 - Lösung 10 ml n/1 - Lösung verwendet. Zum Ganzen gibt man 1/3 Volumteil konz. H_2SO_4 unter Umschütteln rasch zu und setzt den Schliffstopfen auf. Gibt man unter leichtem Anheben des Stopfens einige Tropfen Wasser in den Schliff, so erreicht man eine Art von Ventilverschluß, der Luft und gebildetes CO_2 entweichen läßt, Formaldehyd und

Methanol dagegen zurückhält.

Der Kolben wird nun eine Stunde in ein etwa 80° heißes Wasserbad eingehängt. Dann wird abgekühlt, der Inhalt in einen 1 l - Erlenmeyerkolben gespült und auf 400 - 500 ml verdünnt. Nach Zusatz von 2 g Kaliumjodid wird das gebildete Jod mit 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert. Nach

$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8 \text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cr}^{3+}$$

entspricht 1 ml n/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung 1/60 mmol $\text{CH}_3\text{OH} \equiv 0.534 \text{ mg CH}_3\text{OH}$

Beleganalysen

Aus absolutem Methylalkohol wurden 2 Einwaagen in der Größenordnung von je 1 g bereitet und mit Wasser in 2 geeichte 150 ml - Meßkolben überführt. Nach Auffüllen wurden für jede Bestimmung 10 ml entnommen. Durch Verdünnen von je 10 ml dieser Lösungen auf 150 ml wurden noch 2 verdünntere Lösungen gewonnen, von denen wiederum je 10 ml für jede Bestimmung verwendet wurden. Der eingewogene Methylalkohol galt als 100 %ig.

Angewandt mg CH_3OH	Verbraucht ml 0.1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Gefunden mg CH_3OH	Relativer Fehler in %
57.3	106.9	57.1	- 0.4
57.3	106.6	56.9	- 0.6
60.9	113.2	60.5	- 0.7
60.9	113.3	60.5	- 0.7
5.59	10.32	5.51	- 1.4
4.06	7.68	4.10	+ 1.0
4.06	7.66	4.09	+ 0.7
4.06	7.60	4.06	-

Wurden die angegebenen CH_3OH -Mengen nicht sofort der Dichromat-oxydation unterworfen, sondern erst - nach Zugabe von KCl und HgCl_2 - abdestilliert, so ergaben sich folgenden Werte :

Angewandt mg CH_3OH	Verbraucht ml 0.1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Gefunden mg CH_3OH	Relativer Fehler in %
60.9	112.8	60.2	- 1.1
60.9	113.7	60.7	- 0.3
60.9	113.3	60.5	- 0.7
60.9	112.7	60.2	- 1.1
5.59	10.39	5.55	- 0.7
5.59	10.32	5.51	- 1.4
4.06	7.61	4.06	-

Die vorher durchgeführte CH_3OH - Destillation ist notwendig, um von Hg und Halogen in den Präparaten abzutrennen. Sie bedingt offenbar etwas größere Minusfehler in der CH_3OH - Bestimmung.

Darstellung von $\text{HgCl}_2, \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$

2.70 g HgCl_2 (= 10 mmol) werden in 100 ml absol. CH_3OH gelöst. Dazu läßt man eine Lösung von 0.23 g Na (= 10 mmol) in 30 ml CH_3OH tropfen. An der Eintropfstelle (Methylatüberschuß !) bildet sich erst ein gelber Niederschlag, der aber sofort rein weiß wird und nach Unterbrechung des Rührens sich gut absetzt. Nach Filtrieren, Auswaschen mit Methanol und Trocknen erzielt man eine Ausbeute von maximal 2.18 g (= 82 % d.Th.).

Analysendaten:

320.6 , 252.0 , 151.3 , 321.2 , 425.6	mg Substanz
279.2 , 219.0 , 132.1 , 280.7 , 369.0	mg HgS
130.9 , 320.6 , 198.9 , 242.2 , 242.2	mg Substanz
4.90 , 12.02 , 7.67 , 9.17 , 9.07	ml 0.1 n AgNO_3
264.4 , 358.5	mg Substanz
57.86 , 75.58	ml 0.1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

HgCl₂,Hg(OCH₃)₂

<u>Ber.</u>		<u>Gef.</u>	
Hg	75.1	Hg	75.1 , 75.1 , 75.3 , 75.3 , 74.8
Cl	13.3	Cl	13.3 , 13.3 , 13.7 , 13.4 , 13.3
OCH ₃	11.6	OCH ₃	11.3 , 10.9

Die angegebenen Analysenwerte entstammen 5 verschiedenen Darstellungen.

HgCl₂,2 Hg(OCH₃)₂

Eine Lösung von 0.75 g Na (= 33 mmol) in 50 ml absol. CH₃OH wird in der beschriebenen Anordnung mit einer Lösung von 2.70 g HgCl₂ (= 10 mmol) in 50 ml abs. Methylalkohol tropfenweise versetzt. Außenkühlung mit Wasser ist angebracht. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich gut absetzt und leicht filtrieren läßt. Er wird wie HgCl₂,Hg(OCH₃)₂ isoliert.

Ausbeute: Höchstens 2.2 g (= 83 % d.Th.).

Analysendaten:

342.0 , 165.2 , 394.8 , 230.5	mg Substanz
303.9 , 146.4 , 344.8 , 201.3	mg HgS
265.5 , 309.5 , 243.1 , 286.6	mg Substanz
6.48 , 7.63 , 6.34 , 7.48	ml 0.1 n AgNO ₃
392.0 , 162.4 , 331.0	mg Substanz
109.4 , 44.8 , 94.1	ml 0.1 n K ₂ Cr ₂ O ₇

HgCl₂,2 Hg(OCH₃)₂

Ber.	Hg	75.5	Gef.	Hg	76.6 , 76.4 , 75.3 , 75.3
	Cl	8.9		Cl	8.7 , 8.7 , 9.2 , 9.2
	OCH ₃	15.6		OCH ₃	14.4 , 14.3 , 14.7

HgBr₂,Hg(OCH₃)₂

In der angegebenen Apparatur wird zu 3.60 g HgBr₂ (= 10 mmol), gelöst in 50 ml absol. Methanol, unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0.23 g Na (= 10 mmol) in 30 ml abs. Methanol getropft. Es fällt ein weißer, ganz so schwach gelbstichiger Niederschlag aus, der sich gut absetzt und leicht filtrieren läßt. Er wird genau so isoliert, wie HgCl₂,Hg(OCH₃)₂.

Ausbeute: Höchstens 1.28 g (= 41 % d.Th.).

Analysendaten:

375.1 , 329.8 , 150.4 , 150.4 , 188.2 mg Substanz
279.0 , 247.0 , 112.6 , 112.5 , 139.8 mg HgS

118.4 , 118.4 , 279.5 , 279.5 mg Substanz
3.95 , 3.89 , 9.17 , 9.24 ml 0.1 n AgNO₃

289.9 , 283.7 , 231.2 , 175.1 mg Substanz
46.6 , 46.2 , 37.5 , 29.2 ml 0.1 n K₂Cr₂O₇

HgBr₂,Hg(OCH₃)₂

Ber.

Gef.

Hg 64.4 Hg 64.1 , 64.6 , 64.5 , 64.5 , 64.1

Br 25.7 Br 25.6 , 26.3 , 26.2 , 26.4

OCH₃ 9.9 OCH₃ 8.3 , 8.4 , 8.4 , 8.6

Die angegebenen Analysenwerte entstammen 5 Darstellungen.

In weiteren Versuchen wurde zu 1.20 g HgBr₂ (= 3.3 mmol) in 50 ml CH₃OH die Lösung von 0.40 g Na (= 17.5 mmol) in 30 ml Methanol

bzw. zu 0.50 g Na (= 22 mmol) in 30 ml CH₃OH die Lösung von 3.60 g HgBr₂ (= 10 mmol) in 50 ml CH₃OH gegeben.

Man isolierte weiße Körper, die 65.2 bzw. 65.4 % Hg, 27.1 bzw. 26.3 % Br, 8.7 bzw. 8.0 % OCH₃ enthielten, also ebenfalls, wenn auch weniger reines HgBr₂,Hg(OCH₃)₂ waren.

2 HgJ₂, Hg(OCH₃)₂

Eine Suspension von 4.50 g HgJ₂ (= 10 mmol) in 30 ml absol. Methanol wird in der beschriebenen Anordnung mit einer aus 0.20 g Na (= 8.7 mmol) und 50 ml abs. Methanol bereiteten NaOCH₃-Lösung tropfenweise versetzt. Das rote HgJ₂ wird sofort in einen gelben Niederschlag umgewandelt, der sich gut absetzt und leicht filtrieren läßt. So wurden maximal 1.20 g der Verbindung, das sind 31 % d.Th. (bezogen auf NaOCH₃), gewonnen.

Analysendaten:

143.8 , 143.8 , 276.5	mg Substanz
85.8 , 84.8 , 162.1	mg HgS
103.9 , 103.9 , 131.2	mg Substanz
3.52 , 3.54 , 4.47 , 4.46	ml 0.1 n AgNO ₃
320.6 , 469.2 , 172.9	mg Substanz
29.7 , 47.5 , 17.8	ml 0.1 n K ₂ Cr ₂ O ₇

2 HgJ₂, Hg(OCH₃)₂

Ber. Hg	51.4	Gef. Hg	51.4 , 50.8 , 50.6
J	43.3	J	43.0 , 43.2 , 43.2 , 43.1
OCH ₃	5.3	OCH ₃	4.8 , 5.2 , 5.3

Die angegebenen Analysenwerte stammen aus 3 Versuchen.

Man erhält ebenfalls 2 HgJ₂,Hg(OCH₃)₂, wenn man in eine konz. Lösung von 0.45 g Na (= 20 mmol) in 25 ml absol. Methanol unter strömendem Stickstoff 4.50 g festes HgJ₂ (= 10 mmol) in kleinen Portionen einwirft.

Ausbeute: 0.90 g (= 23 % d.Th.).

Gef. 50.2 , 50.7 % Hg ; 43.7 % J

Ber. 51.4 % Hg ; 43.3 % J

Hg(OCH₃)₂

3.20 g sorgfältig getrocknetes Hg(II)-acetat (= 10 mmol) werden in 40 ml abs. CH₃OH gelöst und bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 0.40 g Na (= 17 mmol) in 50 ml abs. CH₃OH versetzt. Die schnell auftretende weiße Fällung setzt sich leicht ab und wird wie üblich isoliert.

Beim Lockern des sehr fest auf der Fritte sitzenden, trockenen Substanz-"Kuchens" vor dem Überführen in die Abfüllapparatur trat leider oberflächliche Gelbfärbung der bis dahin grünstichig weißen Verbindung ein. Daher sind auch, wegen eines geringen Gehaltes an HgO (etwa 5 %) die Analysenwerte für Hg etwas zu hoch, für OCH₃ zu tief. Ausbeute: Höchstens 1.1 g (= 49 % d.Th.).

Analysendaten:

287.8 , 223.5 , 318.8	mg Substanz
257.2 , 201.7 , 289.6	mg HgS
267.8 , 243.0 , 177.5	mg Substanz
105.4 , 99.2 , 69.8	ml 0.1 n K ₂ Cr ₂ O ₇

Hg(OCH₃)₂

Ber. Hg	76.4	Gef. Hg	77.1 , 77.8 , 77.9
OCH ₃	23.6	OCH ₃	20.4 , 21.1 , 20.4

Bei einer quantitativ verfolgten Hydrolyse wurden 140.7 mg des dargestellten Körpers auf einer kleinen gewogenen Glasschale mit Wasser überdeckt, bei 110° getrocknet und zurückgewogen.

Ber. HgO :	116.3 mg
Gef. " :	117.8 mg

II) Über Hydrolyse von $(\text{SN})_{4,2.5} \text{NH}_3$ und $(\text{NSCl})_3$
und dessen Reaktionen

Allgemeiner Teil

I) Ammoniakat des Schwefelstickstoffs

1) Untersuchungen von O. Ruff

RUFF und GEISEL (8) berichteten 1904 erstmals über ein Ammoniakat des Schwefelstickstoffs.

Sie fanden, daß flüssiges Ammoniak auf Schwefelstickstoff zunächst nicht einwirkt. Erst bei -40° erfolgt Auflösung. Dunstet man aus der bordeauxroten Lösung Ammoniak wieder ab, so bleibt eine braunrote, in Wasser leicht lösliche Masse zurück, die sich an der Luft unter Ammoniakverlust zunächst schwarz, bald jedoch wieder orangerot färbt. Der ursprüngliche, braunrote Körper wird beim Aufbewahren in Ammoniak etwas heller und sein Bestreben, sich an der Luft zu verfärben, vermindert sich sehr. Bei 100° geht er langsam, bei 120° rasch in Schwefelstickstoff über.

Der braunrote Körper soll bei 0° vakuumbeständig sein, jedoch bei 20° im Vakuum sich unter 7.4 % Gewichtsverlust allmählich grün färben.

Zur Ermittlung seines NH_3 -Gehaltes wurde wie folgt verfahren:

- a) Das frische, orangerote Produkt wurde im H_2 -Strom bei 120° vollständig zu $(\text{SN})_4$ abgebaut und das entweichende NH_3 bestimmt. Man fand 15.3 % NH_3 , während sich für $(\text{SN})_{4,2}$ 15.6 % berechnet.
- b) Das frischbereitete Ammoniakat wurde bei Raumtemperatur nach 40 Stunden mit trockenem H_2 zur Konstanz gebracht. Bei 16.2 % Gewichtsverlust entstand ein grüner Rückstand von unreinem Schwefelstickstoff mit 31.0 % statt 30.4 % N

Aus diesen Befunden schlossen RUFF und GEISEL, daß $(\text{SN})_4$ bis zu 2 NH_3 aufnehmen kann und damit lockere Verbindungen bildet, die bei Raumtemperatur bereits erhebliche NH_3 -Tension zeigen, wobei $(\text{SN})_4$ zurück gebildet wird.

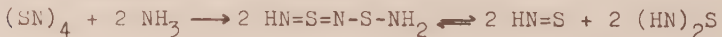
2) Untersuchungen von M. Goehring

Erfahrungen in der Polythionsäure-Forschung veranlaßten GOEHRING (9) 1947 zu einer Untersuchung der Hydrolyse des Schwefelstickstoffs, seiner Hydroverbindung und seines Ammoniakats.

Nach den Angaben löst sich Schwefelstickstoff in flüssigem Ammoniak mit roter Farbe. Dunstet man das Ammoniak ab, so bleibt ein gelbrotes Pulver zurück, das sich glatt in Alkohol und in Wasser mit gelber Farbe löst. Nach einiger Zeit entfärbt sich die wäßrige Lösung.

Das frisch hergestellte Ammoniakat enthielt etwa 2.5 Mol Ammoniak auf 1 Mol $(\text{SN})_4$. Die genaue stöchiometrische Zusammensetzung des Ammoniakats durch tensimetrischen Abbau zu ermitteln mißlang, weil der NH_3 -Gleichgewichtsdampfdruck sich nur langsam einstellte; eine bestimmte stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung war daher im System $(\text{SN})_4 - \text{NH}_3$ nicht zu erkennen.

In Ihren neuesten Veröffentlichungen hält es GOEHRING dagegen für erwiesen, daß in der Lösung des Ammoniakats, wahrscheinlich aber auch im festen Körper eine Verbindung der Bruttozusammensetzung $(\text{SN})_{4,2} \text{NH}_3$ vorliegt. Schwefelstickstoff soll in flüssigem Ammoniak folgendermaßen Solvolyse erleiden:



In 3 Arbeiten wird diese Ansicht experimentell gestützt: GOEHRING und VOGT (10) gewannen 1953 farbloses, instabiles Dischwefeldinitrid, $(\text{SN})_2$, und stellten u.a. fest, daß dessen Ammoniakat identisch ist mit dem Ammoniakat des $(\text{SN})_4$.

BERG und GOEHRING (11) erhielten 1954 aus der Lösung von $(\text{SN})_4$ in flüssigem Ammoniak und der Lösung von KNH_2 in flüssigem Ammoniak die gelbe, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung $\text{K}_3\text{N}_3\text{S}_2 = \text{KNS}, (\text{KN})_2\text{S}$.

GOEHRING, WEISS und ZIRKER (12) isolierten das schon von RUFF und GEISEL gewonnene $\text{Pb}(\text{NS})_2$ aus Lösungen von

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{SN})_4$ in flüssigem Ammoniak erneut und stellten außerdem einige andere Schwermetall-thiazylide aus Schwefelstickstoff-Ammoniakat dar.

3) Eigene Untersuchungen

Zur Klärung verschiedener Widersprüche wurden eigene Versuche angestellt.

Zunächst konnten die Angaben von RUFF über die Eigenschaften des Ammoniakats bestätigt werden. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, rasch wie Schwefelstickstoff mit blauer Flamme, ist jedoch nicht schlagempfindlich.

Frischbereitet löst es sich leicht in Wasser und in Alkohol (6.1 g in 100 ml Methanol und 4.3 g in 100 ml Äthanol) nur wenig in Aceton und Benzol und fast gar nicht in Äther, CCl_4 und CS_2 . Hydrolysenvorgänge führen bald zur Entfärbung der wässrigen Lösung.

Die dauernde Ammoniakabgabe an überströmendes Fremdgas bei Raumtemperatur trifft zu, doch konnte Vakuumkonstanz bei 0° nicht erreicht werden. Das Ammoniakat verliert im Ölpumpenvakuum langsam, aber ständig an Gewicht. Gewichtskonstanz wurde bei unseren Versuchen nur in Ammoniakatmosphäre erreicht.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurde die Gewichtszunahme bei der Ammoniakatbildung aus $(\text{SN})_4$ und die Gewichtsabnahme beim Abbau mit N_2 bei 90° bestimmt. Gleichzeitig wurde die abgegebene NH_3 -Menge ermittelt.

Unsere Befunde weisen darauf hin, daß das feste Ammoniakat die Zusammensetzung $(\text{SN})_{4,2.5} \text{NH}_3$ besitzt, wie dies auch zunächst von GOEHRING (9) gefunden wurde.

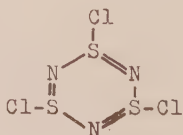
II) Reaktionen des Tri-Thiazyl-Trichlorids, $(\text{NSCl})_3$

1) Allgemeines

Das Tri-thiazyl-trichlorid, $(\text{NSCl})_3$, ist unter den Halogenverbindungen des Schwefelstickstoffs leicht zugänglich. Man erhält es durch erschöpfende Chlorierung von $(\text{SN})_4$, suspendiert in CCl_4 . Die Verbindung wurde schon 1880 von DEMARCAY (13) und 1897 von ANDREOCCI (14) sowie von MUTHMANN und SEITTER (15) erhalten, jedoch tetramer formuliert. Durch kyroskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol wurde 1931 von MEUWSEN (6) die Formel $(\text{NSCl})_3$ sichergestellt.

Die Verbindung bildet hellgelbe bis grünlichgelbe, glänzende Kristalle, die von Feuchtigkeit sofort getrübt und schließlich braun gefärbt werden. Wasser und besonders Lauge wirken in heftiger Reaktion unter Rauchentwicklung ein. Verdünnte Säuren zersetzen ruhiger. Am besten ist $(\text{NSCl})_3$ unter CCl_4 haltbar, in trockenem Zustand soll es nur wenige Tage beständig sein. Spielend löslich ist es in CS_2 , weniger gut und viel langsamer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Die Hydrolyse im stark sauren Medium führt nach REUSCHEL (16) quantitativ zu SO_2 und Ammoniumsalz. Bei vorsichtiger Hydrolyse mit Alkalilauge findet man den Schwefel fast ausschließlich als Sulfit, der gesamte Stickstoff wird als Ammoniak entbunden, Chlor bildet Chlorid. Die mittlere Oxydationszahl des Schwefels, nach GOEHRING (9) bestimmt, ist + 4. Daraus ergibt sich für die trimere Verbindung folgende Sechsringstruktur:



Die erste Notiz über eine nähere Untersuchung der Verbindung findet man bei ANDREOCCI (14), der sie für ein leicht zersetzliches Addukt hält, das er beim Erwärmen spalten und durch Ammoniak schon in der Kälte in Schwefelstickstoff überführen konnte. Auch MEUWSEN (6) teilt mit, daß alle Versuche, das Halogen durch andere Substituenten zu ersetzen, stets weitgehende Zersetzung zur Folge hatten, und daher mißlingen.

REUSCHEL (16) untersuchte Hydrolyse und Alkoholyse sowie die Oxydation mit Ozon und mit Äthylhypochlorit. MEUWSEN und KRÜGER (17) erhielten durch Oxydation mit NO_2 das Anhydrid der Nitrosylschwefelsäure, $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_9$, neben Chlor. GOEHRING und MALZ (18) berichteten über die Oxydation des $(\text{NSCl})_3$ mit SO_3 zu Sulfanurchlorid, $(\text{NSOCl})_3$, und über die Umsetzung mit $(\text{HNS})_4$ zu Chlorwasserstoff und Schwefelstickstoff.

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion mit Ammoniak und die Hydrolyse im schwach sauren Medium nochmals eingehend untersucht, außerdem wird über Umsetzungen mit Pyridin, Ameisensäure, ihrem Äthylester und Formamid berichtet.

$(\text{NSCl})_3$ reagiert nach allen bisherigen Erfahrungen auf zweierlei Weise. Abgesehen von Oxydationsreaktionen, die am Schwefel angreifen und den 6-Ring unangetastet lassen, wie etwa die Oxydation mit SO_3 zu Sulfanurchlorid, hat man heterolytische und homolytische Abspaltung des Chlors zu unterscheiden.

Die heterolytische Spaltung

a) $(\text{NSCl})_3 \longrightarrow (\text{SN})_3^{3+} + 3 \text{Cl}^- \longrightarrow 3 \text{Cl}^- + 3 \text{S}^{4+} + 3 \text{N}^{3-}$
tritt mit ionogenen Reaktionspartnern ein und führt über ein instabiles $(\text{SN})_3^{3+}$ -Ion zur Zerstörung der S-N-Bindung. So ergibt Hydrolyse mit starker Salzsäure SO_2 und Ammoniumsalz, Hydrolyse mit Lauge Sulfit und Ammoniak (wenn thermische Zersetzung vermieden wird), Alkoholyse über instabilen Orthoschwefligsäureester, $\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Schwefeldioxyd neben NH_4Cl . Mit Ameisensäure bildet sich Ammoniumchlorid, SO_2 und CO .

Die homolytische Spaltung



tritt mit nichtionogenen Reaktionspartnern ein. Sie führt zu (SN) $\cdot$ -Radikalen und Chloratomen, die beide weiterreagieren. (SN) $\cdot$ -Radikale bilden meist (SN) $_4$ zurück. Beispiele für solche Reaktionsweise liefern die Umsetzungen mit NH $_3$ unter Entstehung von (SN) $_{4,2.5}$ NH $_3$, mit Pyridin oder (HNS) $_4$, die beide zum (SN) $_4$ führen. Ob auch die Hydrolyse im schwach sauren Medium so verläuft und dabei (SN) $_{2,\text{OH}_2}$ in Analogie zum (SN) $_{4,2.5}$ NH $_3$ gebildet wird, konnte in vorliegender Arbeit zwar nicht sicher bewiesen, jedoch wahrscheinlich gemacht werden.

2) Reaktion von (NSCl) $_3$ mit Ammoniak

Antrieb zur Untersuchung dieser Reaktion war die Hoffnung, das Thiazylamid, NS-NH $_2$, oder das isomere Schwefel-(IV)-diimid, S(NH) $_2$, zu erhalten.

Da CCl $_4$ das (NSCl) $_3$ ohne Zersetzung auflöst und zudem gegen Ammoniak indifferent ist, wurde er als Solvens gewählt. Dabei ließ man eine (NSCl) $_3$ -Lösung in CCl $_4$ tropfenweise unter starkem Rühren zur stets gesättigten Lösung von NH $_3$ in CCl $_4$ einfließen. Es tritt dann, öfters unter Rauchentwicklung heftige Reaktion, jedoch keine Erwärmung ein. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich ein voluminöser, orangefarbener Niederschlag ab, der nach Reaktionsende rasch abgesaugt und am besten auf Ton im Vakuum oder in NH $_3$ -Atmosphäre getrocknet wird. Er stellt dann ein hell-orangefarbenes, aber uneinheitlich aussehendes Pulver dar, das völlig in Wasser mit orangeroter Farbe löslich ist. Die Farbe der Lösung verblaßt allerdings schon in längstens 10 Minuten nach Gelb. In Methyl- und in Äthylalkohol ist das Pulver nur teilweise mit orangeroter Farbe löslich. Ein weißer Rückstand bleibt, der hauptsächlich NH $_4$ Cl neben wenig NH $_4$ -Salzen von S-O-Säuren enthält. Eine quantitative Abtrennung des NH $_4$ Cl durch Alkohole ist nicht möglich, da

es auch hierin merklich löslich ist (0.76 g lösen sich in 100 g Äthanol bei 17°).

Beim Erhitzen an der Luft verpufft das Reaktionsprodukt, verbrennt auch teilweise mit blauer Flamme, der Rest verflüchtigt sich bei höherer Temperatur als weißer Rauch. Selbst bei Raumtemperatur ist der Niederschlag an der Luft nicht haltbar. Es tritt Hydrolyse und Oxydation unter Bildung von Polythionaten und Sulfat ein.

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit 4 Stunden lang im N₂-Strom auf 90° erhitzt, wird das orangefarbene Reaktionsprodukt hellgelb und löst sich nur noch teilweise in Wasser. Der wasserunlösliche, gelbe Anteil ist (SN)₄.

Nach diesen qualitativen Befunden besteht die Fällung aus Ammoniumchlorid und dem Ammoniakat des (SN)₄.

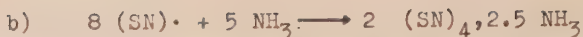
Die quantitative Untersuchung des Niederschlages zeigte in 2 Versuchen, daß darin ein Atomverhältnis Cl : S : N = 0.61 : 1 : 2.25 (bzw. : 2.03) vorlag. Der feste Endkörper eines weiteren Versuches wurde bei 90° durch 4-stündiges Überleiten von Stickstoff abgebaut und lieferte dann das Atomverhältnis Cl : S : N = 0.63 : 1 : 1.57 .

Die im festen Reaktionsprodukt vorhandene Chlormenge überschritt kaum 60 % der im angewandten (NSCl)₃ eingeführten, hingegen wurde der Schwefel im festen Endkörper fast immer vollständig wiedergefunden. Das fehlende Chlor fand sich zum größten Teil, in einem Versuch sogar vollständig, im CCl₄-Filtrat nach Behandlung mit alkalischer Sulfitlösung.

Aus dem (NSCl)₃ bildet sich Schwefelstickstoff-Ammoniakat und soviel NH₄Cl, als etwa 60 % des vorhandenen Chlors entspricht. Dies ist erklärlich, wenn man annimmt, daß die Reaktion über eine homolytische Chlorabspaltung verläuft:



Aus (NSCl)₃ entstehen (SN)·-Radikale und Chlor. Die reaktionsfreudigen (SN)·-Radikale reagieren mit NH₃ unter Bildung von (SN)₄, 2.5 NH₃ :



Eine gesättigte Lösung von $(SN)_4$ in Benzol reagiert nicht mit trockenem NH_3 . Sie bleibt auch nach stundenlangem Gas-einleiten völlig klar.

Chlor wird von NH_3 disproportioniert. Wenn die Konzen-tration des überschüssig vorhandenen NH_3 nicht zu groß ist,^{*)} fällt nur die Hälfte des Chlors als NH_4Cl aus, die andere Hälfte bleibt in Lösung. (Es konnte nicht geklärt werden, in welcher Form; doch wäre eine Disproportionierung nach



denkbar).

Der Niederschlag müßte demnach aus NH_4Cl und $(SN)_4, 2.5 NH_3$ im Molverhältnis 2:1 bestehen, eine Zusammensetzung von 38.4 % S, 35.7 % N und 21.1 % Cl haben, und das Atomver-hältnis Cl : S : N = 0.5 : 1 : 2.13 aufweisen.

Nach dem Abbau des Ammoniakats zu $(SN)_4$ müßten die Atom-verhältnisse Cl : S : N = 0.5 : 1 : 1.5 sein. Die oben mit-geteilten Ergebnisse kommen diesen Forderungen nahe.

Wurde die Umsetzung zwischen NH_3 und $(NSCl)_3$ über Nacht oder 2 Tage lang fortgesetzt, so ging mehr Cl in den Nie-derschlag. Seine Zusammensetzung entsprach dann dem Atom-verhältnis Cl : S : N = 0.74 : 1 : 2.27 bzw. 0.82 : 1 : 2.53 Auch hier fand man das restliche Chlor im Filtrat.

Es ist wahrscheinlich, daß die noch im Filtrat vorhan-dene Cl-N-Verbindung mit NH_3 , N_2 und NH_4Cl liefert. Durch eigene Versuche überzeugten wir uns, daß die Reaktion z.B. zwischen NCl_3 und NH_3 in CCl_4 sehr langsam verläuft. Nach 2 Stunden läßt sich noch 1/6 bis 1/4 des im NCl_3 vorhande-nen Chlors jodometrisch nachweisen. Erst beim Stehen über Nacht wird es vollständig zu NH_4Cl umgesetzt.

^{*)} Molare Konzent. von NH_3 in CCl_4 : 0.073 Mol/l bei 25°
Verhältnis $[NH_3]_{\text{Gasphase}}/[NH_3]_{CCl_4} = 7.17$ bei 20°
nach BELL (19)

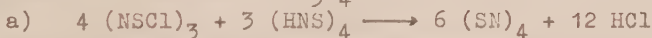
Reagiert die im Filtrat vorhandene N-Cl-Verbindung ähnlich dem NCl_3 , so sollte der Umsatz zwischen $(\text{NSCl})_3$ und NH_3 insgesamt ergeben :



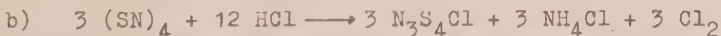
Das feste Reaktionsprodukt bestünde dann aus Ammoniumchlorid und Schwefelstickstoff-Ammoniakat im Molverhältnis 4:1 und sollte ein Atomverhältnis $\text{Cl} : \text{S} : \text{N} = 1 : 1 : 2.63$ aufweisen. Gefunden wurde bestenfalls ein Verhältnis 0.82 : 1 : 2.53 .

3) Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit Pyridin

GOEHRING und MALZ (18) untersuchten die Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit $(\text{HNS})_4$ sowohl in CCl_4 als auch in Pyridin. In CCl_4 erhielten sie in der Kälte eine grüne Lösung neben rotbraunem Bodenkörper. Beim Aufkochen färbte sich die Lösung allmählich rot und der Niederschlag gelb, außerdem entwickelte sich Chlor. Aus der Lösung konnte $(\text{SN})_4$ gewonnen werden, der Rückstand bestand aus NH_4Cl und Trithionitrososulfoniumchlorid, $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$.



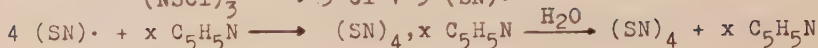
Reaktion a) verläuft in Pyridin quantitativ. In CCl_4 sind die Verhältnisse verwickelter, weil nach MAC DIARMID (20) folgende Reaktion eintreten kann :



Eigene Versuche mit Äther als Solvens führten nach etwa 3 Tagen zu schwach gelber Lösung und olivgrünem, uneinheitlichem Bodenkörper. Nach dem HCl-Gehalt des Äthers war Umsatz b) zu 80 % erfolgt.

$(\text{NSCl})_3$ reagiert nicht nur mit $(\text{HNS})_4$ in Pyridin, sondern auch mit Pyridin allein. Es entsteht mit etwa 30 % Ausbeute $(\text{SN})_4$. Die Umsetzung erfolgt wahrscheinlich über eine Additionsverbindung, die dem Ammoniakat analog ist. Nimmt man nämlich die Reaktion nicht in reinem Pyridin vor, sondern verdünnt es mit CCl_4 , so fällt ein pyridinhaltiger Körper aus, der von Wasser unter Abscheidung von

gelbem, unreinem $(\text{SN})_4$ zersetzt wird.

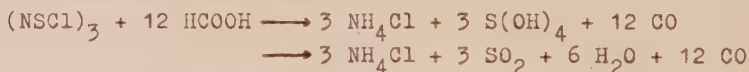


4) Reaktionen mit Ameisensäure, Äthylformiat und Formamid

Gegen die entwickelte Anschauung, wonach $(\text{NSCl})_3$ mit ionogenen Reaktionspartnern Zerstörung des S-N-Gerüsts erleidet, läßt sich der Einwand erheben, daß mit solchen Partnern zu heftige Umsetzung erfolgt und dadurch thermische Zersetzung eintritt.

Zur Entkräftung dieses Einwandes sollten die Umsetzungen mit $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ und $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ geprüft werden. Sie vollziehen sich langsam unter CO-Entwicklung. Thermische Zersetzung kann hier kaum angenommen werden.

Ameisensäure, mit viel Äther verdünnt, reagiert mit $(\text{NSCl})_3$ unter Bildung von NH_4Cl , SO_2 und CO. Ammoniumchlorid entsteht quantitativ :



$\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ reagiert sehr langsam mit $(\text{NSCl})_3$. Es bilden sich $(\text{SN})_4$ und NH_4Cl . Schwefelstickstoff entsteht zweifellos über $(\text{SN})\cdot$ -Radikale. Daneben wird aber durch CO - Abspaltung aus dem Ester langsam Alkohol frei, der dann (als ionogener Reaktionspartner) nach REUSCHEL Ammoniumchlorid und Schwefeldioxyd bildet.

Formamid liefert, allerdings nur mit etwa 20 % Ausbeute, $(\text{SN})_4$, 2.5 NH_3 und NH_4Cl . Es ist dies verständlich, wenn man bedenkt, daß durch CO - Abspaltung aus Formamid langsam Ammoniak frei werden kann. Bei der Reaktion von $(\text{NSCl})_3$ mit Ammoniak entsteht aber, wie in dieser Arbeit beschrieben, in der Hauptsache $(\text{SN})_4$, 2.5 NH_3 und NH_4Cl .

5) Hydrolyse im schwach sauren Medium

Gibt man möglichst feinkristallines $(\text{NSCl})_3$ in eiskalte, verdünnte Ammoniumacetatlösung, so erhält man in heftiger Reaktion unter Rauchentwicklung eine gelbe, schwach nach SO_2 riechende Lösung vom pH 5 - 6, in der ein schwarzer Niederschlag suspendiert ist. Er wird abgetrennt, wasserfrei gewaschen und von Beimengungen wie Schwefel und Schwefelstickstoff durch Extraktion mit CS_2 so gut als möglich befreit. Nach Trocknen im Vakuum über P_2O_5 erhält man so aus 1 g $(\text{NSCl})_3$ etwa 100 mg blaustichig schwarzes, unter dem Mikroskop einheitlich aussehendes Pulver, das an trockener Luft haltbar ist.

Schwarze Hydrolysenprodukte kennt man auch von anderen $(\text{SN})_4$ -Derivaten. So stellten MELWSEN und JAKOB (21) aus dem gelben $(\text{SN})_3\text{SCl}$ mit Natriumacetatlösung die schwarzen polymeren Hydroxyde $(\text{N}_3\text{S}_4\text{OH})_x$ und $(\text{N}_2\text{S}_3\text{OH})_x$ dar.

REUSCHEL (16) untersuchte schon das aus $(\text{NSCl})_3$ entstehende Hydrolysenprodukt. Er schrieb ihm die Formel $\text{S}_2\text{N}_2\text{OH}_4$ zu. Da sich verschiedene seiner Angaben nicht mehr reproduzieren ließen, untersuchten wir die Reaktion nochmals.

Es gelang, aus $(\text{SN})_4, 2.5 \text{ NH}_3$ eine ebenfalls schwarze Substanz zu erhalten, die allem Anschein nach mit dem schwarzen Körper aus $(\text{NSCl})_3$ identisch ist. Sie sollen beide im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

III) Hydrolyse von $(\text{SN})_4, 2.5 \text{ NH}_3$ im schwach sauren Medium

Läßt man aus der Lösung von Schwefelstickstoff in flüssigem Ammoniak das überschüssige Solvens entweichen, so entsteht orangerotes Ammoniakat, das sich an der Luft rasch schwarz färbt. Sorgt man für möglichst große Verdampfungsfläche, indem man etwa die Lösung in flüssigem NH_3 auf große, flache Schalen gießt, so kann man bis zu 5 % des verwandten Schwefelstickstoffs als violettschwarzen, in Wasser unlöslichen Körper gewinnen. Auch die methanolische Lösung von $(\text{SN})_4, 2.5 \text{ NH}_3$, in ganz dünner Schicht zur Verdampfung gebracht, läuft blauviolett an, sowie das Lösungsmittel verdunstet ist und die Luft Zutritt hat.

Es waren mehrere Schwierigkeiten, die es zu überwinden galt, um den schwarzen Körper in größerer Ausbeute zu fassen. Einmal schien er recht unbeständig zu sein, zum anderen entstand er niemals in Lösung, sondern nur aus dem festen Ammoniakat. Endlich war völlig unsicher, ob er durch Oxydation, Hydrolyse oder beide Vorgänge gebildet wurde.

Die erste Schwierigkeit wurde durch die Beobachtung beseitigt, daß der Körper innerhalb eines schmalen pH-Bereiches einige Zeit beständig ist. Spuren von Alkali zerstören ihn sehr rasch, aber auch Säure vom pH 2 greift ziemlich rasch an. Kleine $[\text{H}^+]$ innerhalb des pH 5 - 6 verursacht dagegen stundenlang keine merkliche Veränderung. Wasser durfte also nur mit dem Körper zusammenkommen, wenn ein im schwach sauren Gebiet liegendes pH eingestellt und alkalische Reaktion auf jeden Fall vermieden war.

In einer besonderen Apparatur wurde dann festgestellt, daß in strömendem Sauerstoff wie in Stickstoff identisch aussehende Körper in gleicher Ausbeute gewonnen wurden, deren Zusammensetzung innerhalb einer leider nicht vermeidbaren Schwankungsbreite übereinstimmte. Luftsauerstoff ist also auf die Bildung des schwarzen Körpers ohne Einfluß; er entsteht durch Hydrolyse.

Zu seiner Darstellung wurde Schwefelstickstoff-Ammoniakat nach Abdunsten seiner Lösung in flüssigem NH_3 in einem großen Kolben unter Ausschluß von Feuchtigkeit in dünner Schicht verteilt. Überschüssiges Ammoniak wurde abgepumpt. Dann setzte man eine gemessene Menge eiskalter Säure (HCl oder Essigsäure) zu und trennte den entstandenen schwarzen Körper von der orange bis gelb gefärbten, nach Schwefeldioxyd riechenden Lösung rasch ab. Die zurückbleibende schwarze Substanz wurde gewaschen, mit organischen Lösungsmitteln extrahiert und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet. Man gewann so aus 1 g Schwefelstickstoff bis zu 270 mg eines bläustichig schwarzen, an trockener Luft anscheinend lange Zeit haltbaren Pulvers, das bei mikroskopischer Betrachtung einheitlich erschien.

Methanol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol wirken in der Kälte kaum ein. Aus den schwach gelb ablaufenden Flüssigkeiten kann nur wenig $(\text{SN})_4$ gewonnen werden. Bei lang dauernder Einwirkung von CS_2 wird $(\text{SN})_4$ herausgelöst. Pyridin löst langsam mit orangegelber Farbe unter Zersetzung.

Beim Erhitzen an der Luft verpufft der Körper mit bläulicher Flamme. Ohne Luftzutritt erfolgt die Verpuffung bei etwa 120° unter Ausstoßen eines rotbraunen Dampfes. Bei 0.1 Torr bildet sich von 60° an erst ein weißes, bald aber graphitglänzend schwarzes Sublimat.

Kaltes Wasser greift den schwarzen Körper erst nach Stunden an, heißes zersetzt sofort. Beim Erhitzen mit Lauge entweicht Ammoniak, in der Lösung ist Sulfit und Thiosulfat nachzuweisen. Konz. Salzsäure zersetzt den Körper augenblicklich unter S - Abscheidung und Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Eine wässrige Suspension von Silbernitrit reagiert schon in der Kälte unter Stickstoffentwicklung, außerdem entstehen Silbersulfid und Schwefelsäure. Natriumnitrit in essigsaurer Lösung entwickelt ebenfalls Stickstoff. Mit vorschriftsmäßig vorbereitetem Grignard-Reagens nach

ZEREWITINOFF *) gibt eine in absolutem Pyridin gelöste Substanzprobe jedoch nur soviel Methan, wie die Blindprobe. Aktiver Wasserstoff ist nicht vorhanden.

Mit trockenem Ammoniak bildet sich nach kurzer Zeit aus der schwarzen Substanz ein ockergelbes Pulver, das man mit trockenem Stickstoff wieder in den ursprünglich schwarzen Körper überführen kann.

Alle angeführten qualitativen Eigenschaften zeigt auch der aus $(\text{NSCl})_3$ durch Hydrolyse hergestellte Körper. Auch die analytische Zusammensetzung der aus $(\text{SN})_{4,2.5} \text{NH}_3$ und $(\text{NSCl})_3$ erhaltenen Hydrolysenprodukte stimmt nahezu überein, wenn sie unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt und gereinigt wurde. Allerdings schwankt die analytische Zusammensetzung mit den Herstellungsbedingungen. Werden diese genau eingehalten, so erhält man reproduzierbare Werte, die sich um etwa 60 % Schwefel und 24 % Stickstoff bewegen. Demnach muß die Substanz noch Sauerstoff und wahrscheinlich Wasserstoff enthalten.

Das Atomverhältnis N : S bewegt sich zwischen 1 : 1.05 und 1 : 1.15 . Damit ist es nicht möglich, eine bestimmte Formel für die Hydrolysenprodukte aufzustellen. Sollte es sich um eine einheitliche Verbindung handeln, so muß sie entweder mit CS_2 -unlöslichem Schwefel verunreinigt sein, oder als polymere Verbindung Kettenverzweigungen aufweisen. Daß die Körper polymer sind, ist wegen Farbe und Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln naheliegend.

Zum Vergleich stellte man die von MEUWSEN und JAKOB (21) gewonnenen Verbindungen $(\text{N}_3\text{S}_4\text{OH})_x$ und $(\text{N}_2\text{S}_3\text{OH})_x$ her. Diese ebenfalls polymeren Verbindungen unterscheiden sich durch Farbe und Beständigkeit. Während $(\text{N}_2\text{S}_3\text{OH})_x$ den von uns durch Hydrolyse dargestellten Körpern gleicht, ist $(\text{N}_3\text{S}_4\text{OH})_x$ deutlich rotstichig schwarz und nur etwa 2 Wochen haltbar. Beide Verbindungen geben fast alle Reaktionen, die auch von unseren Körpern gegeben werden. Nur konz. Salzsäure

*) siehe Houben-Weil, 4. Aufl., Band 2 , S. 319

greift $(N_3S_4OH)_x$ und $(N_2S_3OH)_x$ langsamer an und auch trockenes NH_3 färbt die Verbindungen wesentlich langsamer gelb.

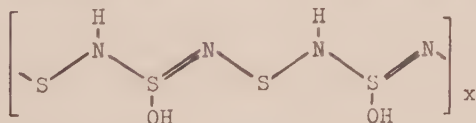
In der Literatur sind noch weitere dunkelgefärbte, polymere Derivate des Schwefelstickstoffs beschrieben.

STRUTT (22) erhielt 1913 aus Schwefel und aktivem Stickstoff in Spuren einen schwarzblauen, polymeren Schwefelstickstoff. Die gleiche Verbindung gewannen GOEHRING und VOGT (10) durch Disproportionierung von farblosem, unbeständigem $(SN)_2$ bei 20° in Ätherlösung neben $(SN)_4$. Polymerer Schwefelstickstoff, $(SN)_x$, ist eine beständige, schwarze, messingglänzende Verbindung, in Wasser und organischen Medien unlöslich.

P.W.SCHENK (23) und GOEHRING u. MESSNER (24) beschreiben die Verbindung OSNH unter verschiedenen Namen, Thionylimid bzw. Sulfinimid. Beide Arbeiten berichten, daß aus OSNH beim längeren Stehen unter Feuchtigkeitsausschluß braunes, polymeres $(OSNH)_x$ entstehe, welches in Gasolin, Benzol und Chlorkohlenwasserstoffen unlöslich sein, sich jedoch in Methanol oder Äthanol rasch lösen soll.

Ob die aus $(NSCl)_3$ und $(SN)_4, 2.5 NH_3$ hier erhaltenen Substanzen Gemische aus den angeführten Verbindungen sind, kann nicht sicher entschieden werden. Die reproduzierbare Zusammensetzung und das einheitliche Aussehen sprechen dagegen.

Bei Annahme einer durch etwas nicht extrahierbaren Schwefel verunreinigten Verbindung kann nach allen Befunden nur die Zusammensetzung $(S_2N_2H_2O)_x$ und die Struktur



zur Diskussion gestellt werden.

Diese Verbindung sollte 58.2 % S und 25.4 % N enthalten.

Bei ihrer Behandlung mit CS_2 , der, um einer $(SN)_4$ -abspaltung aus der Verbindung vorzubeugen, vorher mit $(SN)_4$

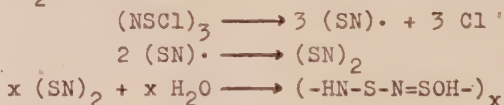
gesättigt worden war, hatte die aus $(\text{SN})_4, 2.5 \text{ NH}_3$ mit verd. Essigsäure erhaltene Substanz im Mittel 58.4 % S und 23.1 % N und das mit verd. Salzsäure unter Ammoniumacetat-Zusatz erhaltene Produkt 58.1 % S und 23.4 % N. Aus $(\text{NSCl})_3$ erhielt man bei gleicher Reinigung und Hydrolyse mit Ammoniumacetatlösung im Mittel 58.1 % S und 24.2 % N.

Ähnliche Zusammensetzung fand auch REUSCHEL (16) für seinen aus $(\text{NSCl})_3$ erhaltenen Körper, dem er die um 2 H-Atome reichere Formel $\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{O}$ gab. Seine zur Darstellung gegebene Vorschrift erwies sich allerdings als nicht reproduzierbar.

Eine Verbindung $(-\text{HN}-\text{S}-\text{N}=\text{SOH}-)_x$ könnte aus $(\text{SN})_4, 2.5 \text{ NH}_3$ durch teilweise Hydrolyse entstehen :



Aus $(\text{NSCl})_3$ könnte sie über $(\text{SN})\cdot$ -Radikale und reaktionsfähiges $(\text{SN})_2$ sich bilden :



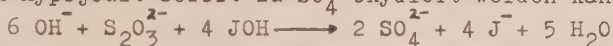
Der Körper $(-\text{HN}-\text{S}-\text{N}=\text{SOH}-)_x = (\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{O})_x$ sollte bei Verseifung mit starker Lauge Thiosulfat und Sulfit im Verhältnis 1:2 geben :

$$2 (-\text{HN}-\text{S}-\text{N}=\text{SOH}-)_x + 6x \text{ OH}^- + x \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow x \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} + 2x \text{ SO}_3^{2-} + 4x \text{ NH}_3$$

Die Verseifung mit starker, etwa 10 %iger Alkalilauge führte zu Sulfit und Thiosulfat neben sehr wenig Sulfid. Das Verhältnis Sulfit : Thiosulfat war bei dem aus Ammoniakat gewonnenen Körper 1.0 : 1 , bei dem aus $(\text{NSCl})_3$ dargestellten Produkt 1.8 : 1 .

Bei der hierbei verwandten Methode von KURTENACKER und WOLLACK (25) ergab sich zunächst ein viel zu hoher Jodverbrauch für die Summe $\text{SO}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}^{2-}$. Dabei arbeitete man so, daß man einen aliquoten Teil der alkalischen Lösung in stark angesäuerte, überschüssige Jodlösung einfließen ließ. Das Gemisch reagierte stets sauer.

Nahm man jedoch die Hauptmenge der Lauge nach der alkalischen Verseifung mit verdünnter Mineralsäure weg, bevor mit n/10 Jod titriert wurde, so erhielt man richtige Summenwerte für Sulfit + Thiosulfat. Als man dieser Erscheinung nachging, zeigte sich, daß anscheinend $S_2O_3^{2-}$ durch Hypojodit sofort zu SO_4^{2-} oxydiert werden kann :



Das stark alkalische Hydrolysat hatte beim Einfließen in die Jodlösung örtliche Hypojoditbildung verursacht und so teilweise Oxydation zu Sulfat bewirkt, wodurch wesentlich mehr Jod verbraucht wird, als zur Überführung in Tetrathionat.

Die Redoxreaktion



läuft quantitativ ab, wenn man in stark alkalische Thiosulfatlösung Jodlösung einfließen läßt.

5 ml 0.1 n $S_2O_3^{2-}$ -Lösung verbraucht dann genau 40 ml 0.1 n J_2 -Lösung.

B e s c h r e i b u n g d e r V e r s u c h e

I) Analysenmethoden

Zur Ermittlung des Schwefelgehaltes wurde die Substanz im Becherglas mit etwa 30 ml kaltem Wasser überdeckt, mit 5 - 10 Plätzchen festem NaOH versetzt und 10 Minuten sich selbst überlassen. War bis dahin noch nicht alles gelöst, wurde zum Sieden erhitzt. Nach erfolgter Auflösung gab man etwa 10 ml 30 %iges H_2O_2 zu und erhitzte bis zur Zerstörung des überschüssigen H_2O_2 . Zur Oxydation etwa gebildeten kolloidalen Schwefels wurden einige Tropfen Brom zugegeben, mit HCl angesäuert und dann bis zur Vertreibung des Broms gekocht. Das gebildete Sulfat wurde nach HAHN (26) in unendlicher Verdünnung als $BaSO_4$ gefällt, im G 4 - Glasfiltertiegel abfiltriert, erst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen, endlich 2 Stunden bei $100-120^\circ$ getrocknet. (Vergl. bei BODNAR, ROTH und TERGINA (27)).

Stickstoff wurde immer durch Einwirkung starker Lauge auf die Substanz als NH_3 gemessen. Es wurde mit Wasserdampf in vorgelegte überschüssige 0.1 n H_2SO_4 destilliert und dann zurücktitriert.

Chlor wurde nach Aufschluß mit wässriger NaOH und H_2O_2 in Cl^- überführt, die Lösung mit verd. HNO_3 angesäuert und nach kurzem Kochen zur Zerstörung eventuell noch vorhandenen Thiosulfats Cl^- durch Titration nach VOLHARD bestimmt.

Zur Kontrolle dieser S- und N-Bestimmung diente die Analyse von reinem, 2 mal aus Benzol umkristallisiertem Schwefelstickstoff:

80.7 , 83.4 mg Substanz lief. 409.0 , 421.6 mg $BaSO_4$
 87.0 , 78.0 mg " verbr. 18.76 , 16.81 ml 0.1 n H_2SO_4

<u>S₄N₄</u>	Ber.	S	69.6	N	30.4
	Gef.	"	69.6 , 69.4	"	30.2 , 30.2

II) Ausgangsstoffe

Schwefelstickstoff, $(\text{SN})_4$, wurde nach SCHLOSSNAGEL (28) gewonnen, 2 mal aus Benzol umkristallisiert und mehrere Tage im Exsikkator getrocknet.

Tri-thiazyl-trichlorid, $(\text{NSCl})_3$, wurde in Anlehnung an MEUWSEN (6) und REUSCHEL (16) aus $(\text{SN})_4$ und trockenem Chlor dargestellt :

10 g reiner $(\text{SN})_4$ werden in eine Carbonylbirne eingefüllt und mit 25 ml trockenem CCl_4 überschichtet. Mit chlorfesten Schläuchen wird nun in die geschlossene Apparatur trockenes Chlor eingeleitet. Dabei entsteht unter Erwärmung über einem Bodenkörper aus rein zitronengelben Kristallen eine orangerote Lösung. Nach etwa 30 Minuten klingt die Erwärmung ab, der Umsatz ist beendet. Nun wird das Einleitungsrohr entfernt, die Carbonylbirne mit ihrem Tropftrichteraufsatz versehen und mit trockenem N_2 das Cl_2 aus der Apparatur gespült. Schließlich wird durch Neigen der Carbonylbirne filtriert und mit 10 ml trockenem CCl_4 nachgewaschen. Man ersetzt dann den Kolben mit der abfiltrierten Mutterlauge durch einen leeren, trockenen Kolben und leitet noch 1 Stunde lang einen kräftigen Strom trockenen N_2 von unten her durch die Fritte über die Kristalle, bis diese völlig von anhaftendem Lösungsmittel befreit sind. Das rein zitronengelbe $(\text{NSCl})_3$ wird dann unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in gewogene Ampullen abgefüllt und sofort eingeschmolzen. Ausbeute etwa 10 g (= 64 % d.Th.).

Tri-thionitroso-sulfoniumchlorid, $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$, wurde nach MEUWSEN und JAKOB (21) aus $(\text{SN})_4$ und S_2Cl_2 gewonnen: 5 g reiner Schwefelstickstoff wird in kleinen Portionen unter 150 ml trockenem CCl_4 in der Reibschale möglichst fein zerrieben (Vorsicht!), zusammen mit dem CCl_4 in einen 250 ml Schliffkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler gegeben und dann 10 ml frisch im Vakuum destilliertes S_2Cl_2 zugesetzt. Man erhitzt nun langsam am Wasserbad zum Sieden,

wobei sich unter Rotfärbung zunächst fast aller $(\text{SN})_4$ auflöst. Dann färbt sich die Lösung schmutzig braun unter Bildung eines gelblichen, amorphen Körpers. Schließlich erhält man aber eine orangefarbene Lösung mit schön gelbem Kristallpulver. Nach etwa 90 Minuten gelindem Sieden saugt man die Lösung noch heiß auf einer G 3 - Fritte ab, wäscht das Kristallpulver zunächst mit 100 ml warmem CCl_4 , dann mit 100 ml kaltem Äther und trocknet auf Ton über konz. H_2SO_4 . Ausbeute: 6 g $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ = 80 % d.Th.

Stickstoff wurde aus der Stahlflasche durch 4 hintereinandergeschaltene RICHARDS-Trockentürme geleitet und schließlich zur völligen Trocknung durch ein 50 cm langes P_2O_5 -Rohr geschickt.

Ammoniak, aus der Stahlflasche entnommen, wurde in 2 langen, mit geschmolzenem KOH gefüllten Röhren getrocknet.

Das verwandte Benzol war über Na destilliert worden.

CCl_4 wurde erst mit Lauge, dann mit Wasser mehrmals geschüttelt, dann über P_2O_5 destilliert.

Äther wurde nach Vortrocknung über CaCl_2 über Na-Draht destilliert.

Schwefelkohlenstoff wurde mehrere Stunden mit metallischem Quecksilber geschüttelt, dann 24 Stunden über CaCl_2 stehen lassen und schließlich über P_2O_5 destilliert.

Methanol und Äthanol waren mehrere Stunden über CaO am Rückflußkühler gekocht und dann abdestilliert worden.

Dioxan destillierte man über P_2O_5 .

Pyridin wurde 6 Stunden über geschmolzenem KOH am Rückflußkühler gekocht, dann abdestilliert. Anschließend wurde es weitere 6 Stunden über geraspeltem Ca zum Sieden erhitzt und dann abdestilliert.

III) Ammoniakat des Schwefelstickstoffs

1) Darstellung und Ermittlung seiner Zusammensetzung

In einem 20 cm langen Rohr mit kugelförmiger Erweiterung am Boden und mit Gasein- und -austrittsrohr versehen, wurde auf eine gewogene Menge (ca. 1 g) reinen $(\text{SN})_4$ unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit 10 ml trockenes NH_3 kondensiert, dann einige Zeit bei -40° gehalten. $(\text{SN})_4$ löst sich hierbei zu einer klaren, orangeroten Lösung, die man nun vorsichtig unter dauerndem NH_3 -Durchleiten verdunsten ließ, bis bei Raumtemperatur Gewichtskonstanz eintrat. Das gebildete braune, harte $(\text{SN})_4$ -Ammoniakat wurde dann durch 4-stündiges Erhitzen auf 90° im trockenen N_2 -Strom zu rein gelbem $(\text{SN})_4$ abgebaut. Gleichzeitig wurde das entweichende NH_3 in überschüssiger Säure absorbiert und nach der üblichen Methode bestimmt.

Volumen des Reaktionsgefäßes	:	53.0 ml
Dichte von N_2 bei 25° und 740 Torr	:	1.12 mg/ml
" " NH_3 " " " "	:	0.69 mg/ml
Dichtedifferenz zwischen N_2 und NH_3 bei 25° und 740 Torr	:	0.43 mg/ml
Gewichtsabnahme bei Verdrängung von N_2 durch NH_3 bei 25° und 740 Torr	:	$53 \cdot 0.43 = 23 \text{ mg}$
Gewicht des NH_3 im Reaktionsgefäß bei 25° und 740 Torr	:	$53 \cdot 0.69 = 37 \text{ mg}$

Wägungen	Versuch 1	Versuch 2
Leergewicht mit N_2 gefüllt	57.505 g	57.505 g
Gewicht mit $(\text{SN})_4$ und N_2	58.071 g	58.380 g
Gewicht mit Ammoniakat und NH_3	58.187 g	58.559 g
Gewicht mit $(\text{SN})_4$ und N_2 nach dem Abbau	58.071 g	58.371 g

Auswertung	Versuch 1	Versuch 2
Einwaage an $(\text{SN})_4$	566 mg 3.07 mmol	875 mg 4.75 mmol
Gewichtszunahme bei Ammoniakat- bildung, mit NH_3 gefüllt umgerechnet auf N_2 -Füllung	116 mg 139 mg 8.16 mmol	179 mg 202 mg 11.86 mmol NH_3
Gewichtsverlust beim Ammoniakatabbau zum $(\text{SN})_4$ umgerechnet für N_2 -Füllg.	116 mg 139 mg 8.16 mmol	188 mg 211 mg 12.39 mmol NH_3
Beim Abbau aufgefangenes NH_3 Gerechnet auf N_2 -gefüllte Apparatur	163 mg 126 mg 7.40 mmol	227 mg 190 mg 11.16 mmol NH_3
Molverhältnis $(\text{SN})_4 : \text{NH}_3$ aus		
Gewichtszunahme beim Aufbau	1 : 2.66	1 : 2.50
Gewichtsverlust beim Abbau	1 : 2.66	1 : 2.61
der beim Abbau ausgetriebenen NH_3 -Menge	1 : 2.41	1 : 2.35
Mittelwert	1 : 2.58	1 : 2.49

2) Abbau des $(\text{SN})_4, 2.5 \text{ NH}_3$ in strömendem N_2

Auf eine gewogene Menge reinen $(\text{SN})_4$ wurde in der selben Apparatur etwa 10 ml trockenes NH_3 kondensiert und so bei -40° eine klare, orangerote Lösung bereitet. Durch Einleiten von trockenem N_2 unter anfänglicher Eis/Kochsalz - Kühlung wurde sie vorsichtig verdunstet. Über den hinterbliebenen Rückstand wurde nun bei Raumtemperatur trockener Stickstoff mit gleichbleibender Geschwindigkeit geleitet und das Ganze zu verschiedenen Zeiten gewogen.

(SN) ₄ - Einwaage	Gewicht des Ammoniakats nach						Std.
	2	2.5	3	4	6	7	
458 mg 2.48 mmol	554	542	529	-	-	-	mg
	1:2.27	1:1.98	1:1.66	= (SN) ₄ : NH ₃			
440 mg 2.39 mmol	-	-	-	551	522	518	mg
	(SN) ₄ : NH ₃ = 1:2.73 1:2.01 1:1.92						

3) Abbau von (SN)₄, 2.5 NH₃ im Vakuum

In einem 150 ml Spitzkölbchen wurde auf reinen (SN)₄ unter Fernhalten von Feuchtigkeit trockenes NH₃ kondensiert und eine klare, orangefarbene Lösung erhalten. Unter Feuchtigkeitsausschluß ließ man das Solvens verdunsten und evakuierte schließlich im Eisbad an der Ölpumpe. Nach jeweils einer halben Stunde wurde gewogen.

(SN) ₄ - Einwaage	Noch vorhandenes NH ₃ beim Abpumpen nach					Std.
	0.5	1	1.5	2	2.5	
530 mg 2.88 mmol	112 6.59	106 6.24	100 5.88	-	-	mg mmol
	1:2.28	1:2.17	1:2.03			= (SN) ₄ :NH ₃
602 mg 3.27 mmol	134 7.84	128 7.54	122 7.21	111 6.52	103 6.07	mg mmol
	1:2.40	1:2.31	1:2.19	1:1.99	1:1.86	= (SN) ₄ :NH ₃

4) Löslichkeit von $(\text{SN})_4, 2.5 \text{ NH}_3$ in Alkoholen

Etwa 1 g reiner $(\text{SN})_4$ wurde in 20 ml trockenem, flüssigen NH_3 gelöst und das Solvens unter Ausschluß von Feuchtigkeit verdunstet. Durch Umschwenken verteilte man das sich ausscheidende Ammoniakat in möglichst dünner Schicht auf die gesamte Wand des Kölbchens. Nun wurde noch einige Minuten an der Ölpumpe behandelt, um den größten Teil des absorbierten Ammoniaks zu entfernen, dann etwa 15 ml abs. Methanol bzw. Äthanol zugegeben. Nach 5 Minuten kräftigem Schütteln wurden 10 ml der dunkelroten Lösung durch Filterpapier abpipettiert und in verd. Lauge einlaufen lassen. Die Lösung entfärbte sich sehr rasch, der Alkohol wurde verkocht, dann mit Perhydrol oxydiert und schließlich BaSO_4 gefällt.

10 ml Methanol-Lösung

lieferten $15/2 \cdot 343.8 \text{ mg BaSO}_4 \equiv 346 \text{ mg S}$
enthielten also $0.61 \text{ g } (\text{SN})_4, 2.5 \text{ NH}_3$

10 ml Äthanol-Lösung

lieferten $15/2 \cdot 237.2 \text{ mg BaSO}_4 \equiv 244 \text{ mg S}$
enthielten also $0.43 \text{ g } (\text{SN})_4, 2.5 \text{ NH}_3$

IV) Reaktionen des $(\text{NSCl})_3$

1a) Mit Ammoniak in CCl_4

In einen gut getrockneten 500 ml - Dreihalskolben, der mit KPG-Rührwerk, Tropftrichter, Gaseinleitungs- und Gasaustrittsrohr versehen ist, gibt man 50 ml trockenen CCl_4 und leitet NH_3 bis zur Sättigung ein. Dann wird im Tropftrichter, dessen Mündung in die Flüssigkeit eintaucht, eine bestimmte Menge $(\text{NSCl})_3$ (etwa 10 mmol) aus einer Ampulle in 200 ml CCl_4 gelöst, wobei Feuchtigkeit fernzuhalten ist. Die rotorangefarbene Lösung wird nun innerhalb 2 Stunden unter kräftigem Kühn in die NH_3 - CCl_4 -Lösung im Dreihalskolben getropft, wobei der CCl_4 dauernd von NH_3 durchperlt und dadurch NH_3 -Überschuß aufrechterhalten wird. In lebhafter Reaktion (manchmal Nebelbildung !), jedoch unter kaum merklicher Wärmetönung, trübt sich zunächst die NH_3 -Lösung, dann fällt ein orangefarbener, sich langsam absetzender Körper aus. Der CCl_4 nimmt gelbe Farbe an.

Die Fällung wird rasch abgesaugt, mit CCl_4 nachgewaschen und auf Ton in NH_3 -Atmosphäre über NaOH getrocknet. Der trockene Körper ist hellorange und von uneinheitlichem Aussehen. Das Filtrat wird im Meßkolben mit trockenem CCl_4 auf 250 ml aufgefüllt und zur Analyse im Dunkeln aufbewahrt.

1b) Reaktion von Cl_2 mit NH_3 in CCl_4

Wie bereits beschrieben wurde eine Lösung von etwa 2.5 g Cl_2 in 50 ml CCl_4 unter dauerndem Durchperlen von NH_3 zu 100 ml gesättigter NH_3 -Lösung in CCl_4 langsam zugetropft. Nach 1-stündiger lebhafter Reaktion (Nebelbildung, schwache Erwärmung !) waren 4.00 g NH_4Cl (2.65 g Cl^- enthaltend) entstanden und nur noch 0.019 g Cl^+ im Filtrat. Also ist $\text{Cl}^- : \text{Cl}^+ = 150 : 1$.

1c) Analyse der Reaktionsprodukte zw. $(\text{NSCl})_3$ und NH_3

(NSCl) ₃		N i e d e r s c h l a g								Filterat	Bemerkungen
g	enthält g S Cl	g	N	% enthielt S Cl		g S Cl	d.s.% d.ein- gesetzten Cl S	Atomverh. Cl : S : N	enthält g Cl		
2.86	1.12 1.24	3.14	22.7	33.1	23.1	1.04 0.72	58 92	0.63:1:1.57	-	Fällung 4 Std. mit trockenem N ₂ bei 90 be- handelt	
2.88	1.13 1.25	3.30	34.9	34.9	23.6	1.15 0.78	62 100	0.61:1:2.25	-	-	
2.88	1.13 1.25	3.27	30.9	34.9	23.5	1.14 0.77	61 100	0.61:1:2.03	0.42	-	
2.69	1.06 1.17	3.42	29.5	26.7	24.2	0.91 0.83	71 86	0.82:1:2.53	0.22	Reaktionsge- misch über Nacht mit NH ₃	
2.32	0.91 1.01	2.96	30.6	31.0	25.4	0.91 0.75	74 100	0.74:1:2.27	0.17	2 Tage mit NH ₃ stehen lassen	

1d) Umsetzung von NCl_3 mit NH_3 in CCl_4

Nach Inorganic Syntheses, Vol.I, S.65 (1939) wurde aus wässrigem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und einer Lösung von Cl_2 in CCl_4 eine solche von NCl_3 in CCl_4 bereitet. Sie war etwa 12 %ig, wurde durch Schütteln mit 5 %iger $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung möglichst von elementarem Chlor befreit, mit wenig P_2O_5 einige Minuten getrocknet und schließlich filtriert. Ihre Analyse mit Hilfe der Umsetzung

$$\text{NCl}_3 + 3 \text{HSO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + 3 \text{Cl}^- + 3 \text{SO}_4^{2-} + 5 \text{H}^+$$
ergab einen Gehalt von 1.67 g NCl_3 in 10 ml Lösung bei einem Atomverhältnis N : Cl = 1 : 3.13 .

10 ml dieser Lösung wurden nun mit CCl_4 auf 100 ml verdünnt und innerhalb 2 Stunden in eine NH_3 - CCl_4 -Lösung eingetropfen lassen, wobei dauernd trockenes NH_3 durch die Flüssigkeit perlte. Danach war NH_4Cl ausgefallen und die überstehende Flüssigkeit farblos geworden. Die NH_3 -Zufuhr wurde noch 1/2 Stunde fortgesetzt und dann erst das NH_4Cl (1.68 g) abfiltriert. Es enthält 1.11 g Cl^- , das Filtrat auf Grund der jodometrischen Titration noch 0.22 g Cl^+ , also Cl^- : Cl^+ demnach noch 5 : 1 .

In einem weiteren Versuch ließ man nach Zutropfen der NCl_3 -Lösung noch 3 Stunden NH_3 durch das Reaktionsgemisch perlen und überließ dann das Ganze über Nacht sich selbst. Hier wurde, von 1.64 g NCl_3 ausgehend, 2.16 g NH_4Cl mit 1.43 g Cl^- gefunden und im Filtrat nur noch 0.03 g Cl^+ .

Verfuhr man umgekehrt, wurde also in etwa 1 %ige NCl_3 -Lösung langsam NH_3 eingeleitet, bis dessen Geruch schließlich deutlich vorwaltete, so enthielt das Filtrat noch sehr viel Cl^+ . Das Verhältnis Cl^+ : Cl^- schwankte hier zwischen 1 : 4 und 1 : 3 .

2) Mit Pyridin

2 g reiner $(\text{SN})_4$ wurden im 250 ml Schliffkolben mit 50 ml trockenem CCl_4 überdeckt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Die über zitronengelben Kristallen von $(\text{NSCl})_3$ stehende Lösung wurde dann im Wasserstrahlvakuum unter Vorschalten eines langen CaCl_2 -Rohres abgedunstet. Auf das rein gelbe $(\text{NSCl})_3$ wurden nun 20 ml trockenes Pyridin gegeben. In heftiger Reaktion, die man durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wassermäßigte, ging $(\text{NSCl})_3$ mit roter Farbe in Lösung. Nach 2-tägigem Stehen des verschlossenen Kolbens im Eisschrank bei -5° hatten sich aus der Lösung 500 mg gelbe Nadeln abgeschieden, die abfiltriert und mit Äther gewaschen wurden. Nach thermischem Verhalten, N-Gehalt und Schlagprobe lag reiner $(\text{SN})_4$ vor.

S_4N_4 Ber. 30.4 % N ; Gef. 30.2 % N

Aus der roten Pyridinlösung fällte Äther eine braune, schmierige Substanz, die nach Trocknen auf Ton neben NH_4Cl noch etwa 100 mg weniger reinen $(\text{SN})_4$ lieferte.

Wurde die Reaktion nicht mit Pyridin, sondern mit einer Lösung von Pyridin in CCl_4 durchgeführt, so fiel sofort ein brauner, schmieriger Körper aus. Er enthielt neben S und N auch Pyridin und wurde von Wasser unter Bildung von etwas unreinem $(\text{SN})_4$ (mit 30.0 % N statt 30.4 %) zersetzt.

3) Reaktion des $(\text{NSCl})_3$ mit Ameisensäure

10 ml 98 %ige, chemisch reine Ameisensäure (J.D.Riedel und de Haën) wurden mit 50 ml trockenem Äther vermischt und in die Mischung 0.616 g $(\text{NSCl})_3$ eingetragen. Alsbald setzte Gasentwicklung ein, Geruch nach SO_2 trat auf und es entstand neben roter Lösung ein weißer Bodenkörper, der abfiltriert, gewogen und als reines NH_4Cl identifiziert wurde.

616 mg $(\text{NSCl})_3$ sollten 404.2 mg NH_4Cl liefern.
 Gefunden wurden 406.5 mg NH_4Cl (mit 66.2 % Cl
 statt ber. 66.3 % Cl)

4) Umsetzung des $(\text{NSCl})_3$ mit $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$

In 20 ml doppelt über CaCl_2 destillierten $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ wurden 2.27 g $(\text{NSCl})_3$ (= 9.3 mmol) eingetragen und nach Aufsetzen eines P_2O_5 -Rohres und Einstellen des Kölbchens in Wasser über Nacht sich selbst überlassen. Der Ester färbte sich rot und ein feiner, gelber Niederschlag bildete sich, der unter Ausschluß von Feuchtigkeit abfiltriert wurde. Er wog nach dem Trocknen im Vakuum 1.19 g. Dem Niederschlag konnte mit Wasser 0.48 g NH_4Cl (= 9.0 mmol) entzogen werden, während 0.54 g (= 2.9 mmol) schwärzlich gefärbter, verunreinigter $(\text{SN})_4$ zurückblieb.

<u>S_4N_4</u>	Ber.	69.6 % S	30.4 % N
	Gef.	68.9 , 68.2 % S;	30.1 , 30.2 % N

Die rote Lösung des Esters wurde bei 30° im Vakuum eingedunstet und hinterließ $(\text{SN})_4$ neben wenig NH_4 -Salzen von Schwefelsauerstoffsäuren.

5) Reaktion mit Formamid

Aus 2 g reinem $(\text{SN})_4$ wurde in einem 250 ml Schliffkolben $(\text{NSCl})_3$ dargestellt. Dazu gab man 5 ml Formamid (chem. rein E. Merck, Darmstadt), schüttelte gut um und stellte den mit Trockenrohr verschlossenen Kolben über Nacht in Wasser. Danach wurde die ganz langsam unter Gasentwicklung abgelauene Reaktion durch Erwärmen auf 40° im Wasserstrahlvakuum vervollständigt. Nach etwa 1/2 hörte die Gasentwicklung im gelben Reaktionsgemisch auf. Es wurde mit Äther auf eine G 3 - Fritte gespült, vom überschüssigen Formamid sorgfältig abgesaugt und mit ganz wenig Methanol und Äther nachgewaschen.

Die verbliebenen gelben Kristalle wurden dann mit 80 ml Methanol 1 Stunde lang auf der Maschine geschüttelt. Dabei

entstand eine intensiv rote Lösung. Nur etwa 100 mg unreines $(\text{SN})_4$ -Pulver blieb ungelöst. Die methanolische Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen im Vakuum bei 20° orange-farbene Kristalle neben etwa 1 ml roter Flüssigkeit. Eine Probe der festen Masse gab mit verd. HCl (0.2 n) ein schwarzes Hydrolysenprodukt, enthielt also $(\text{SN})_4 \cdot 2.5 \text{NH}_3$.

Zur Zerstörung des Ammoniakats wurde dann 1/2 Stunde lang mit siedendem Benzol behandelt. Die entstandene rote Lösung filtrierte man von 130 mg ungelöstem NH_4Cl ab und engte sie im Vakuum auf wenige ml ein. Die ausgeschiedenen Kristalle von $(\text{SN})_4$ filtrierte man ab, wusch mit Äther nach und trocknete im Exsikkator. Ausbeute: 230 mg S_4N_4 (mit 29.9 % N statt 30.4 %).

Nach Verdunsten der letzten Lösungsmittelreste blieb noch etwa 1 ml tiefrot gefärbtes, wasserunlösliches Öl zurück.

6) Hydrolyse von $(\text{NSCl})_3$ im schwach sauren Medium

Aus 2 g reinem $(\text{SN})_4$ wurde im 250 ml - Schliffkolben $(\text{NSCl})_3$ gewonnen. Es wurde in kleinen Portionen in eine Mischung von 20 ml kaltgesättigter NH_4 -Acetat-Lösung, etwa 100 g Feineis und 80 ml Wasser unter raschem Umrühren eingetragen. Unter Zischen, SO_2 -Entwicklung und Schwarzfärbung trat Reaktion ein. War alles $(\text{NSCl})_3$ eingetragen, goß man das Reaktionsgemisch unter Zusatz von etwas frischem Feineis in den Kolben zurück und schüttelte noch 10 Minuten lang kräftig durch. Neben der gelbgefärbten Lösung ($\text{pH} = 5$) darf dann nur noch rein schwarzer Bodenkörper vorliegen, den man abzentrifugiert. Im Zentrifugenglas wusch man ihn 3 mal mit etwa 0.2 n Essigsäure, dann wurde je 2 mal mit Dioxan und Äther behandelt und schließlich mit CS_2 extrahiert. Das gereinigte schwarze Produkt trocknete man dann über Nacht im Vakuum der Ölpumpe über P_2O_5 .

Ausbeute zwischen 280 und 420 mg aus 2 g $(\text{SN})_4$.

V) Hydrolyse von $(\text{SN})_4 \cdot 2,5 \text{ NH}_3$ im schwach sauren Medium

1) Darstellung des schwarzen Hydrolysenkörpers

2 g $(\text{SN})_4$ wurde in einem mit Schliff versehenen weiten, 20 cm langen, starkwandigen Reagensglas mit Aceton/Trockeneis gekühlt und darin etwa 50 ml NH_3 verflüssigt. Unter gelegentlichem Umschütteln gelingt es in etwa 1 Std. bei -40° den $(\text{SN})_4$ in eine klare, orangefarbene Lösung überzuführen.

Sie wurde nun rasch in einen bereit stehenden 2 l - Schliffkolben gegossen, dieser mit Luftkühler samt Trockrohr versehen und durch dauerndes Umschwenken und zeitweises Eintauchen des Kolbens in Wasser das flüssige NH_3 verdampft. Das dabei sich abscheidende Ammoniakat soll möglichst gleichmäßig auf der inneren Glaswand verteilt werden. Dann wurde der Kolben samt Ammoniakat unter Vorschalten einer 1 m langen, mit CaCl_2 gefüllten Trockröhre 15 Minuten dem Wasserstrahlvakuum ausgesetzt, um überschüssiges NH_3 zu entfernen.

Inzwischen wurde aus abgemessenen Mengen 2 n HCl (30 ml) oder 2 n Essigsäure (50 - 80 ml) mit etwa 100 g Feineis und Wasser 200 ml Hydrolysesäure bereitet, dann rasch auf das Ammoniakat in den Kolben gegeben, wobei sofort Reaktion unter SO_2 -Entwicklung und Schwarzfärbung eintrat. Nach weiterem Zusatz von Feineis wurde der Kolben etwa 5 Minuten lang kräftig geschüttelt, bis keine orangefarbenen Partikeln mehr erkennbar waren. War HCl zur Hydrolyse verwendet worden, so setzte man vor dem Schütteln noch 10 ml kalt gesättigte NH_4 -Acetat-Lösung zu. Das pH soll dann gegen Reaktionsende 4 - 5 betragen.

Die mit verd. Salzsäure gelbe, mit verd. Essigsäure orangefarbene, stark nach SO_2 riechende Flüssigkeit wurde nun von dem entstandenen blauschwarzen Körper durch Zentrifugieren getrennt. Der Festkörper wurde im Zentrifugenglas 3 mal mit Wasser, dem etwa 10 % Essigsäure und Feineis zugesetzt waren, dann 2 mal mit Dioxan und endlich 2 mal

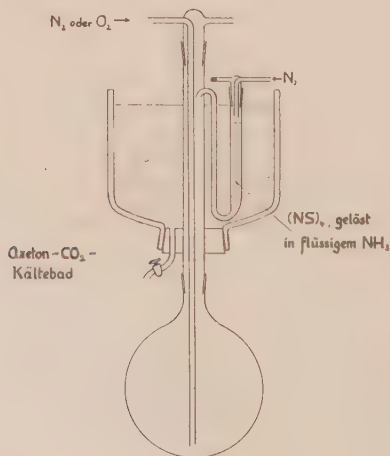
mit Äther behandelt. Dieses an trockener Luft bereits haltbare Rohprodukt wurde anschließend durch Kaltextraktion gereinigt (siehe S. 52) und endlich über Nacht im Ölpumpenvakuum über P_2O_5 getrocknet.

Aus 2 g $(SN)_4$ wurden so 210 - 280 mg Substanz bei Hydrolyse des Ammoniakats mit verd. HCl, 320 - 390 mg bei Hydrolyse mit verd. Essigsäure erhalten und endlich 410 - 500 mg gewonnen, wenn erst mit HCl hydrolysiert, dann aber mit NH_4 -Acetat abgestumpft wurde.

2) Deutung der Reaktion als Hydrolysenvorgang

Aus 2 g reinem $(SN)_4$ wurde wie beschrieben eine Lösung seines Ammoniakats in 30 ml flüssigem Ammoniak bereitet und in nachstehend skizzierter Apparatur einmal in strömendem N_2 und zum Vergleich auch in strömendem O_2 verdampft.

Auf einen 2 l - Schliffrundkolben war ein etwa 40 cm langes, 30 mm weites Rohr aufgesetzt, das am oberen Ende



einen Schliffaufsatz mit Gasein- und austrittsrohr trug. Das Gaseinleitungsrohr reichte bis fast zum Boden des Kolbens. Etwa 10 cm unterhalb des Schliffaufsatzes war ein U-Rohr mit etwa 50 ml Inhalt angeschmolzen, das an seinem oberen Ende ebenfalls einen Schliffaufsatz (14.5 mm) für Gaszufuhr und Gasableitung trug. Beide Rohre waren von einem Kühlgefäß zur Aufnahme des Kältebades umschlossen.

Durch die völlig trockene Apparatur schickte man nun einem kräftigen Strom trockenen N_2 bzw. O_2 , brachte das Kältebad mit Aceton/Trockeneis auf -60° und füllte in das gekühlte U-Rohr die Lösung des Ammoniakats in flüssigem NH_3 ein. Unter dem eigenen Dampfdruck, eventuell auch durch Aufdrücken von N_2 tropfte die Lösung nun langsam durch das weite Rohr auf die große, nicht gekühlte Fläche des 2 l - Kolbens, verdampfte dort rasch und das in dünner Schicht ausgeschiedene Ammoniakat kam mit reichlich N_2 oder O_2 in dauernde Berührung. War alles Ammoniak verdampft so wurde die Gaszufuhr noch 1/2 Stunde lang aufrechterhalten, wobei vorher orangefarbene Körper braun wurde. Man nahm nun den Kolben ab, gab die Hydrolysesäure zu und schüttelte den sofort verschlossenen Kolben einige Minuten gut durch, wonach das braune Ammoniakat sowohl mit O_2 als in N_2 in einen schwarzen Körper übergegangen war.

Ausbeuten mit O_2 : 220 und 270 mg

Ausbeuten mit N_2 : 200 und 290 mg

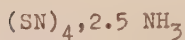
Zusammensetzung mit O_2 :

59.6 , 63.2 % S ; 21.1 , 23.8 % N

Zusammensetzung mit N_2 :

57.1 , 62.4 % S ; 19.9 , 22.8 % N

3) Zusammensetzung des festen Hydrolysenkörpers
in Abhängigkeit zur angewandten Säure und Extraktion
Vergleich mit dem aus (NSCl)₃ gewonnenen Körper



hydrolysiert mit

A) 0.3 n HCl

Wasser

- 1) Der abzentrifugierte Körper wurde mit 200 ml verd. NH₄NO₃-Lösung, dann 50 ml Methanol, endlich mit ebensoviel Äther gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt trocknete man 1 Tag über konz. H₂SO₄. Es wurde dann

- a) nacheinander mit 2 mal 25 ml Methanol, 2 mal 25 ml Benzol und 4 mal 25 ml Äther bei Raumtemperatur extrahiert:

Vers.	% S	% N	N : S
130	65.1	22.3	1 : 1.28

Keine eigenen Versuche

- b) etwa 8 mal mit insgesamt 200 ml auf - 20° gekühltem CS₂ extrahiert, dann mit 100 ml ebenso kaltem Äther in 4 Portionen :

Vers.	% S	% N	N : S
131	62.9	21.0	1 : 1.31
132	57.3	19.0	1 : 1.32
142	61.6	22.8	1 : 1.18

Keine eigenen Versuche

- 2) Der abgetrennte Festkörper wurde nach dem Waschen mit NH₄NO₃-Lösung, Methanol und Äther (wie bei 1) sofort mit 200 ml CS₂ von - 15° in 8 Portionen extrahiert und mit 100 ml ebenso kaltem Äther in 4 Portionen nachgewaschen.

Vers.	% S	% N	N : S
145	64.9	24.1	1 : 1.18
146	68.1	23.7	1 : 1.26
147	67.0	22.6	1 : 1.30
150	59.2	22.7	1 : 1.13
151	55.4	17.9	1 : 1.35

Keine eigenen Versuche

- 3) Man verwandte zum Auswaschen des Körpers 200 ml 0.1 n HCl, dann 80 ml Aceton in mehreren Portionen, endlich 30 ml Äther, und extrahierte wie vorher mit stark gekühltem CS₂, dann mit Äther.

Vers.	% S	% N	N : S
148	63.9	23.1	1 : 1.21
149	64.3	23.1	1 : 1.22

Keine eigenen Versuche

hydrolysiert mit

B) 0.5 n Essigsäure

Ammoniumacetat-Lösung

- 1) Der abzentrifugierte Körper wurde nach dem Waschen mit 200 ml 0.2 n Essigsäure, 50 ml Dioxan und 30 ml Äther mit 150 ml CS₂ von - 10° in 6 Portionen und endlich mit 80 ml ebenso kaltem Äther in 4 Portionen extrahiert.

Vers.	% S	% N	N : S
152	63.3	24.6	1 : 1.12
153	63.4	25.3	1 : 1.09
154	62.8	25.4	1 : 1.08
155	62.6	24.2	1 : 1.13
156	62.6	24.1	1 : 1.13

Mittelwerte
62.9 24.7 1 : 1.11

Vers.	% S	% N	N : S
165	61.0	24.0	1 : 1.11
170	59.4	23.5	1 : 1.11

Mittelwerte
60.2 23.7 1 : 1.11

- 2) Man behandelte den Festkörper erst wie vorher mit 200 ml 0.2 n Essigsäure in 4 Portionen, dann mit 150 ml Dioxan in 6 und endlich mit 100 ml Äther in 4 Portionen.

Vers.	% S	% N	N : S
160	62.6	25.3	1 : 1.08
162	62.0	25.5	1 : 1.06

Mittelwerte
62.3 25.4 1 : 1.07

Vers.	% S	% N	N : S
163	62.0	24.5	1 : 1.11
164	60.8	23.8	1 : 1.12
176	61.3	25.5	1 : 1.05
177	63.9	24.6	1 : 1.13
179	61.7	24.7	1 : 1.09

Mittelwerte
61.9 24.6 1 : 1.10

- 3) Die feste Substanz wurde wie vorher mit verd. Essigsäure, Dioxan, dann Äther gewaschen und dann mehrere Tage über konz. H₂SO₄ getrocknet. Nun wurde 3 mal mit

50 ml CS_2 je 20 Minuten lang bei Raumtemperatur extrahiert und anschließend noch mit 4 mal 25 ml Äther behandelt.

Vers.	% S	% N	N : S
171	53.9	21.1	1 : 1.12
173	54.9	19.2	1 : 1.25

Keine eigenen Versuche

- 4) Der abgetrennte Körper wurde mit 4 mal 50 ml 0.2 n Essigsäure, 2 mal 25 ml Dioxan, dann mit 30 ml Äther gewaschen, danach bei Raumtemperatur mit 75 ml $(\text{SN})_4$ -gesättigtem CS_2 45 Minuten geschüttelt. Dann wurde mit wenig stark gekühltem CS_2 nachgewaschen, bis dieser farblos ablief, und schließlich noch mit 4 mal 25 ml stark gekühltem Äther behandelt (Violettffärbung!).

Vers.	% S	% N	N : S
182	57.7	22.4	1 : 1.13
183	59.3	22.5	1 : 1.15
197	59.2	23.5	1 : 1.10
198	57.5	23.8	1 : 1.06

Mittelwerte
58.4 23.1 1 : 1.11

Vers.	% S	% N	N : S
184	59.5	24.6	1 : 1.06
188	56.4	23.4	1 : 1.05
195	56.4	24.1	1 : 1.02
196	60.2	24.6	1 : 1.07

Mittelwerte
58.1 24.2 1 : 1.05

C) Hydrolyse mit 0.3 n HCl und nachfolgendem Abstumpfen mit 10 ml kaltgesättigter NH_4 -Acetat-Lösung auf pH 5

- 1) Es wird mit verd. Essigsäure, dann Dioxan, schließlich Äther gewaschen und dann wie bei B 1 mit CS_2 und Äther behandelt.

Vers.	% S	% N	N : S
158	62.0	24.8	1 : 1.09
159	63.1	25.5	1 : 1.08

- 2) Das Hydrolysenprodukt wurde mit verd. Essigsäure, Dioxan, Äther gewaschen und wie bei B 4 mit $(\text{SN})_4$ -gesättigtem CS_2 bei Raumtemperatur behandelt.

Vers.	% S	% N	N : S
180	58.7	23.8	1 : 1.08
181	57.6	23.0	1 : 1.09

4) Verseifung mit starker Lauge

In einen 100 ml Erlenmeyer-Schliffkolben mit aufgesetztem langen Hals wurde 20 ml ausgekochtes Wasser gebracht und dazu etwa 100 mg Substanz eingewogen. Unter kräftig zuströmendem N_2 setzte man 2 g festes NaOH zu und erhitze nach völliger Lösung der Substanz noch 1/2 Stunde zum Sieden. Nach dem Abkühlen fügte man 5 ml reines Glycerin zu. Dann wurde die Hauptmenge des vorhandenen Alkali mit 20 ml 2 n H_2SO_4 zurückgenommen, mit ausgekochtem Wasser auf genau 100 ml aufgefüllt und sofort Thiosulfat, Sulfit und Sulfid durch jodometrische Titration nach KURTENACKER und WOLLACK (25) in der Lösung bestimmt.

Es wurde

a) ein Hydrolysenprodukt aus $(NSCl)_3$ mit 59.9 % S

b) eine Substanz aus $(SN)_4, 2.5 NH_3$ mit 57.1 % S

verseift.

	Einwaage mg	mit Milli- atom S	ml 0.1 n Jod			Entspricht mmol			Gef. Milli- atom S
			Summe	$S_2O_3^{2-} + S^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	S^{2-}	
a	86.2	1.61	19.65	4.97	4.12	0.73	0.41	0.04	1.59
a	106.4	1.98	24.26	6.09	5.01	0.91	0.50	0.05	1.96
b	121.1	2.16	21.15	7.20	6.84	0.70	0.68	0.02	2.08
b	93.4	1.66	17.19	5.50	5.33	0.58	0.53	0.01	1.65

Das Verhältnis $SO_3^{2-} / S_2O_3^{2-}$ beträgt beim Hydrolysenprodukt aus $(NSCl)_3$ (a) 1.78 : 1 und 1.82 : 1 ,
beim Hydrolysenprodukt aus $(SN)_4, 2.5 NH_3$ (b) 1.03 : 1 und 1.09 : 1 .

VI) Anhang

Oxydation von Thiosulfat mit alkalischer Jodlösung

Vorversuche

a) 10 ml 0.05 n $S_2O_3^{2-}$ -Lösung, die 0.2 g NaOH enthielt, ließ man in 50 ml 0.1 n Jod-Lösung einfließen, säuerte dann an und titrierte mit 0.1 n $S_2O_3^{2-}$ zurück.

Verbrauch : 16.20 , 15.92 ml 0.1 n Jod

b) 10 ml 0.05 n $S_2O_3^{2-}$ -Lösung mit 0.4 g NaOH wurde wie oben behandelt.

Verbrauch : 21.68 , 19.10 ml 0.1 n Jod

c) 50 ml 0.1 n Jod ließ man in eine Lösung von 2 g NaOH in 20 ml Wasser einlaufen und gab dann 10 ml 0.05 n $S_2O_3^{2-}$ zu. Nach dem Ansäuern wurde mit 0.1 n $S_2O_3^{2-}$ zurücktitriert.

Verbrauch : 28.91 ml 0.1 n Jod

d) 50 ml 0.1 n Jod ließ man in eine Lösung von 2 g NaOH in 50 ml H_2O einlaufen und gab dann 10 ml 0.05 n $S_2O_3^{2-}$ zu, die 0.4 g NaOH enthielten. Dann wurde wie oben zurücktitriert.

Verbrauch : 36.30 , 37.09 ml 0.1 n Jod

Durchführung der quantitativen Oxydation

In 4 g NaOH, gelöst in 20 ml Wasser, ließ man erst 10 ml 0.05 n $S_2O_3^{2-}$ und dann unter Umschütteln 50 ml 0.1 n Jod einfließen. Anschließend wurde mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit 0.1 n $S_2O_3^{2-}$ zurücktitriert.

Vorgelegt : 50.00 ml 0.1 n Jod

Zurücktitriert: 10.30 , 10.25 , 10.16 , 10.18 ml 0.1 n $S_2O_3^{2-}$

Verbraucht : 39.70 , 39.75 , 39.84 , 39.82 ml 0.1 n Jod

Berechnet : 40.00 ml 0.1 n Jod

Darstellung von $(N_3S_4OH)_x$

1 g N_3S_4Cl wird in einer 100 ml Schliffflasche mit einer Mischung aus 50 g Feineis, 10 ml kaltgesättigter NH_4 -Acetatlösung und 20 ml Wasser etwa 5 Minuten lang geschüttelt. Dann trennt man den feinpulvrigen, schwarzen Niederschlag mittels Zentrifuge ab, wäscht erst mit 200 ml eiskalter, 0.1 n Essigsäure in 4 Portionen, dann mit 30 ml Dioxan, endlich mit 30 ml Äther.

Zur Reinigung wird nun im Zentrifugenglas etwa 10 mal mit insgesamt 250 ml starkgekühltem CS_2 (-10°) behandelt, der erst schwarzbraun, zuletzt nur noch gelb abläuft. Dann wäscht man noch mit 70 ml ebenso kaltem Äther und trocknet über P_2O_5 im Vakuum der Ölpumpe 6 - 12 Stunden lang.

So erhält man 290 - 300 mg eines rotstichig schwarzen, trocken etwa 2 Wochen haltbaren Pulvers.

84.4 , 81.3 mg Substanz lief. 413.7 , 399.6 mg $BaSO_4$
76.7 , 71.3 mg " verbr. 12.00 , 11.14 ml 0.1 n H^+

N_3S_4OH

Ber.	S	68.5	N	22.4
Gef.	"	67.3 , 67.5	"	21.9 , 21.9

Atomverhältnis N : S = 1 : 1.343 (bzw. : 1.347)

Gewinnung von $(N_2S_3OH)_x$

1 g N_3S_4Cl schüttelt man in einer 250 ml Schliffflasche bei Raumtemperatur 5 - 7 Stunden lang mit einer Lösung von 4 g kristallisiertem Natriumacetat in 100 ml Wasser. Es bildet sich ein feines, schwarzes Pulver und eine gelbe Lösung vom pH 6. Durch Zentrifugieren wird der schwarze Körper abgetrennt und im Zentrifugenglas erst 3 mal mit Wasser gewaschen, dann 2 mal mit Aceton und 1 mal mit Äther behandelt.

Zur Reinigung schüttelt man nun etwa 10 mal mit je 40 ml CS_2 je 10 Minuten lang und trennt das Solvens jedesmal mit der Zentrifuge wieder ab. Die letzten Portionen des Lösungsmittels dürfen nur noch schwach gelb gefärbt sein. Man wäscht dann noch mit 80 ml abs. Äther und trocknet über Nacht im Vakuum der Ölpumpe über P_2O_5 .

Ausbeute: 270 mg .

65.2 , 83.2 mg Substanz lief. 318.6 , 409.8 mg BaSO_4
 69.5 , 73.9 mg " verbr. 9.31 , 9.74 ml 0.1 N H^+

$\text{N}_2\text{S}_3\text{OH}$

Ber.	S	68.1	N	19.9
Gef.	"	67.1 , 67.7	"	18.8 , 18.5

Atomverhältnis N : S = 1 : 1.56 (bzw.: 1.60)

Der Unterschied gegenüber der Darstellung nach MEUWSEN und JAKOB (21) besteht darin, daß sie mit insgesamt 800 ml CS_2 den auf der Fritte liegenden Körper extrahiert haben, während hier die Substanz mit nur etwa 400 ml CS_2 in 10 Portionen je 10 Minuten auf der Maschine geschüttelt wurde.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) H.Hock und H.Stuhlmann, Ber. 62, 2692 (1929)
- 2) W.L.German und L.Brandon, J.chem.Soc. 1942, 526 (1942)
- 3) F.Seel, Z.anorg.allg.Ch. 250, 347 (1942)
- 4) De Bruyn, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 11, 147 (1892)
- 5) Turner und Bissett, J.chem.Soc. 103, 1909 (1913)
- 6) A.Meuwesen, Ber. 64, 2311 (1931)
- 7) A.Stähler und W.Scharfenberg, Ber. 38, 3867 (1905)
- 8) O.Ruff und E.Geisel, Ber. 37, 1573 (1904)
- 9) M.Goehring, Ber. 80, 115 (1947)
- 10) M.Goehring und D.Vogt, Nat.Wiss. 40, 482 (1953)
- 11) W.Berg und M.Goehring, Z.anorg.allg.Ch. 275, 273 (1953)
- 12) M.Goehring, J.Weiß und G.Zirker,
Z.anorg.allg.Ch. 278, 1 (1955)
- 13) E.Demarçay, Compt.rend.Acad.Sciences 91, 854 (1880)
- 14) A.Andreocci, Z.anorg.allg.Ch. 14, 246 (1897)
- 15) W.Muthmann und E.Seitter, Ber. 30, 627 (1897)
- 16) K.Reuschel, Dissertation Erlangen 1951
- 17) A.Meuwesen und S.Krüger, Z.anorg.allg.Ch. 236, 221 (1938)
- 18) M.Goehring und H.Malz, Z.Nat.Forschg. 9b, 567 (1954)
- 19) R.P.Bell, J.chem.Soc. 1931, 1376 (1931)
- 20) A.G.MacDiarmid, Nature 164, 1131 (1949)
- 21) A.Meuwesen u. O.Jakob, Z.anorg.allg.Ch. 263, 200 (1950)
- 22) A.Strutt, Proc.Roy.Soc.London, A., 88, 512 (1913)
- 23) P.W.Schenk, Ber. 75, 94 (1942)
- 24) M.Goehring und J.Messner,
Z.anorg.allg.Ch. 268, 47 (1952)
- 25) A.Kurtenacker und R.Wollack,
Z.anorg.allg.Ch. 161, 201 (1927)
- 26) F.L.Hahn, Z.anorg.allg.Ch. 126, 257 (1923)
- 27) J.Bodnar, L.E.Roth und I.Tergina,
Z.anal.Ch. 74, 81 (1928)
- 28) F.Schloßnagel, Dissertation Erlangen 1951

L e b e n s l a u f

Ich, Fritz B ö h m l ä n d e r, wurde am 5. Juli 1929 als Sohn des Bundesbahnbeamten Friedrich Böhmländer und dessen Ehefrau Elise, geb. Herrmannsdörfer, in Nürnberg geboren.

Nürnberg blieb der ständige Wohnsitz unserer Familie. Ich besuchte dort von 1935 - 39 die Volksschule, später bis kurz vor Kriegsende die Oberschule f. Jungen an der Löbleinstraße. Nach 1 Jahr Landarbeit kehrte ich dann Ostern 1946 wieder zur alten Schule zurück und legte dort auch im Juli 1948 die Reifeprüfung ab.

Weil die Zulassung zur Universität zunächst verwehrt blieb, folgte nun 1/2 Jahr Praktikum bei SSW. Dann erst begann ich, im Sommersemester 1949, das Chemiestudium an der Universität Erlangen. Die Diplomchemiker-Vorprüfung legte ich im Dez. 1951, den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung im Nov. 1953 ab. Den akademischen Grad "Diplom-Chemiker" verlieh man mir am 30.9.1954. Die vorliegende Arbeit wurde von Nov. 1953 bis Januar 1956 im Institut für Anorganische Chemie der Universität angefertigt. Dort bin ich auch seit April 1954 als wissenschaftliche Hilfskraft, seit Januar 1956 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beschäftigt.

FOTODRUCK SCHETTER NÜRNBERG

